

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean HERTZ

Ancien élève de l'École Normale Supérieure
de l'Enseignement Technique
Agréé de l'Université

1^{re} THÈSE : Étude thermodynamique des transformations ordre — désordre dans les alliages binaires stoechiométriques Au Cu₃ et Au Cu et dans quelques alliages ternaires ou quaternaires de type Au Cu.

2^{me} THÈSE : Les phénomènes de fluctuations de phases dans les phases condensées.

Soutenues le 29 avril 1967, devant la Commission d'Examen.

Monsieur le Doyen J. AUBRY. *Président.*

MM. R. FAIVRE.
J. GOSSE.

} *Examineurs.*

J. BENARD
P. HAGENMULLER

} *Invités.*

Université de Nancy

Faculté des Sciences

THESES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Jean HERTZ

Digitized by the Internet Archive
in 2026

1^{re} THÈSE : Étude thermodynamique des transformations isobares — dirigée par les
Messieurs les Professeurs des Universités de Nancy, M. L. FAYAT, et M. L. FAYAT, et deux
Messieurs les Docteurs des Universités de Nancy, M. L. FAYAT, et M. L. FAYAT.

2^e THÈSE : Les phénomènes de diffusion de gaz dans les gazes condensés.

Imprimé le 25 mai 1917, sous le patronage de M. L. FAYAT.

Messieurs les Docteurs des Universités de Nancy, M. L. FAYAT, et M. L. FAYAT.

M. L. FAYAT

M. L. FAYAT

M. L. FAYAT

M. L. FAYAT

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Jean HERTZ

Présentée par l'auteur, sous la direction de M. J. ALBERT, Docteur en Sciences Physiques, et sous la présidence de M. J. ALBERT, Docteur en Sciences Physiques.



1^{re} THÈSE : Étude expérimentale des transformations optiques dans les alliages ternaires ou quaternaires du type Au-Cu.

2^{me} THÈSE : Les phénomènes de fluctuation de phase dans les phases condensées.

Soutenues le 28 avril 1967, devant la Commission d'Examen.

Membres de la Commission d'Examen :
MM. J. ALBERT, J. COSE, J. BERNARD, P. HACHEMULLER.

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIEHNART - PIERRET

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique ration.	BONVALET	Mécan. Appl.
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie org.
LEGRAS	Mécanique ration.		industrielle
BOLFA	Minéral. et crist.	BERNARD	Géologie appl.
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique appliquée	* GAY	Chimie biol.
AUBRY	Chimie minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Cal.dif.int.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie org.
LE GOFF	Génie chimique	Mme HERVE	Méthodes math.
SUHNER	Physique expériment.		de la physique
CHAPON	Chimie biologique	* GOSSE	Mécan. phys.
HEROLD	Chimie Minér. Indust.	FELDEN	Physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* DAVOINE	Physique (ENS)

Année scolaire 1966-1967

* Professeur titulaire à titre personnel

Maître de Conférences

Mme	BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal
MM.	GUDEFIN	Physique
	ROCCI	Géologie
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie animale
	HORN	Physique propédeutique
	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique M.P.C.
Mle	HUET	Mathématiques S.P.C.N. (en disponibilité)
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricole
	MAINARD	Physique M.G.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie M.P.C.
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	VILLERMAUX	Génie chimique
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie (S.P.C.N.)
C.	COURTILLOT	Mathématiques
	N.	Probabilités et statistiques
	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
	N.	Mathématiques M.P.C.
	N.	Mathématiques S.P.C.N.
	N.	Mathématiques appliquées
	N.	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
	N.	Physiologie animale.

A MADAME CLICQUOT

Hommage respectueux à Mon Maître

Monsieur le Professeur René FAIVRE

En reconnaissance de sa direction
souple et efficace.

AVANT - PROPOS

C'est une étude systématique du diagramme des transformations en phases solides des alliages or-cuivre de part et d'autre des compositions remarquables AuCu_3 et AuCu qui a permis à A. Pianelli /48/ de choisir entre les différentes conceptions sur la nature des transitions $\text{I}_{\text{ordre sans antiphases}} \longrightarrow \text{II}_{\text{ordre}}$ avec antiphases $\longrightarrow \alpha$ désordonnée à grande distance et $\text{I} \longrightarrow \alpha$; il a mis en évidence l'existence de domaines d'équilibre biphasés qui implique un mécanisme du premier ordre.

L'étude radiocristallographique quantitative de M. Gantois /13/ sur les alliages stoechiométriques AuCu et AuCu_3 , a démontré, qu'en température croissante, ces transitions du premier ordre, qui sont lentes, sont précédées par la mise en désordre rapide et étalée sur un large intervalle de température des phases uniques ordonnées à grande distance. Il a de plus découvert la remarquable propriété du nickel de supprimer les antiphases périodiques au voisinage de la composition AuCu . Cette observation devait lui permettre d'étendre aussi bien en température qu'en degré d'ordre le domaine de stabilité de la phase AuCuI et de faire l'étude quantitative des variations du degré d'ordre de cette phase.

L'étude calorimétrique de ces mêmes transformations nous a permis d'aborder le processus de la mise en désordre à la fois du point de vue phénoménologique et de celui des liaisons interatomiques.

Monsieur le Professeur René FAIVRE, qui a dirigé l'ensemble de ces recherches, effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, nous a encouragé à construire un calorimètre à bain d'étain. Cet appareil permet en effet d'atteindre les deux grandeurs thermodynamiques que nous recherchions, l'enthalpie et l'entropie.

Nous avons rassemblé dans le Chapitre I tout ce qui concerne la technique calorimétrique. Dans le chapitre II, nous nous proposons d'analyser le double aspect du processus de mise en désordre. Nous avons étendu au gallium les substitutions du nickel au cuivre et effectué des substitutions d'argent à l'or

pour interpréter les données déjà acquises par M. Gantois sur la déstabilisation des antiphases périodiques par substitution du nickel. Tel est l'objet principal du chapitre III.

C'est grâce à la collaboration technique de M. L. Henninger que nous avons surmonté tous les obstacles que posait la construction du micro-calorimètre. Nous lui exprimons ici nos plus chaleureux remerciements.

L'emploi de cet appareil a nécessité une longue période de mise au point au cours de laquelle la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE nous est apparue particulièrement utile et fructueuse. Il a su nous enseigner la patience et la persévérance en nous évitant bien des découragements. Nous lui en gardons une très respectueuse reconnaissance.

La confrontation des résultats calorimétriques et cristallographiques fut l'objet d'une précieuse collaboration avec Monsieur M. Gantois et de vives discussions dont nous conservons l'un et l'autre le meilleur souvenir.

Nous exprimons ici nos remerciements à tous nos camarades techniciens de laboratoire qui nous ont, à plus d'un titre, aidé dans la réalisation de ce travail et à tout le personnel des ateliers qui a toujours fait preuve à notre égard de la plus grande gentillesse.

Le soutien moral constant que nous a apporté Monsieur le Professeur J. BENARD qui a dirigé nos premiers pas dans la recherche et l'appui bienveillant de notre parrain au C.N.R.S. Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, nous ont été particulièrement agréables. Nous les remercions l'un et l'autre d'avoir bien voulu venir à Nancy pour participer à la constitution de notre Jury de thèse.

Nous remercions également Monsieur le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut, et Monsieur le Professeur J. LAVAL, Membre de l'Institut et Professeur au Collège de France, qui ont bien voulu présenter à l'Académie des Sciences plusieurs notes qui exposaient certains points importants de notre travail.

Nous exprimons aussi nos remerciements les plus vifs et les plus respectueux à Monsieur le Doyen J. AUBRY et à Monsieur le Professeur GOSSE qui ont accepté, avec une grande amabilité, d'examiner notre travail et de faire partie de notre Commission d'Examen.

CHAPITRE I

Calorimétrie de dissolution dans l'étain fondu. I. Appareil, méthode et résultats préliminaires.

	<u>Page</u>
<u>I-1 Principe de la calorimétrie d'enthalpie d'équilibre</u>	2
<u>I-2 Appareillage</u>	6
I-2.1 <u>Disposition générale</u>	6
I-2.2 <u>Description détaillée</u>	9
I-2.2.1 Le creuset calorimétrique	9
I-2.2.2 L'agitation du bain	9
I-2.2.3 L'enceinte isotherme <u>E</u> et le distributeur <u>DC</u> ₁	10
I-2.2.4 Les distributeurs <u>D</u> _F et <u>DC</u> ₂ , les fours de chauffage <u>F</u> ₁ et <u>F</u> ₂	11
I-2.2.5 Régulation thermique de l'enceinte isotherme <u>E</u>	12
I-2.2.6 Le circuit de mesure	18
<u>I-3 Préparation du bain d'étain</u>	22
<u>I-4 Méthode de dépouillement</u>	23
I-4.1 <u>Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique</u>	23
I-4.1.1 Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée	23
I-4.1.2 Signification physique du coefficient <u>k</u> . Equation vraie du calorimètre	27
I-4.1.3 Intérêt du montage à deux thermocouples en opposition. Stabilité dynamique de la différence de température entre le creuset et l'enceinte lors d'une dérive linéaire de la température de l'enceinte.	30
I-4.2 <u>Application à l'étalonnage du calorimètre</u>	34
<u>I-5 Enthalpies de dissolution des métaux purs. Enthalpies latentes de référence des alliages étudiés</u>	36
I-5.1 <u>Enthalpie de dissolution de l'or</u>	36
I-5.2 <u>Enthalpie de dissolution du cuivre</u>	38
I-5.3 <u>Enthalpie de dissolution du nickel</u>	40
I-5.4 Enthalpies latentes de référence des alliages étudiés	41
<u>I-6 Calorimétrie appliquée aux alliages</u>	42
I-6.1 <u>Préparation des échantillons : élaboration, mise en forme traitements thermiques</u>	42
I-6.2 <u>Dissolution sans chaleur sensible</u>	45
I-6.3 <u>Dissolution avec chaleur sensible</u>	46

CHAPITRE I

CALORIMETRIE DE DISSOLUTION DANS L'ETAIN FONDU :

APPAREIL, METHODE ET RESULTATS PRELIMINAIRES -

I - 1. Principe de la calorimétrie d'enthalpie d'équilibre .

La lenteur des transformations en phase solide rend délicate, sinon impossible, la mesure calorimétrique directe des enthalpies des transformations ordre-désordre. Pour étudier l'alliage stoechiométrique AuCu_3 , Sykes et Jones /1/ ont utilisé une méthode non destructrice où l'état final de référence était l'état de l'alliage à 420°C . On préfère actuellement prendre comme état final l'alliage dissous dans un bain d'étain pratiquement pur. L'état d'équilibre de l'alliage, parfaitement reproductible, est obtenu par des traitements thermiques préalables effectués en dehors du calorimètre. L'état initial et l'état final de la mesure calorimétrique sont ainsi parfaitement déterminés. La figure 1 schématise la méthode de mesure de l'enthalpie de formation ΔH_F à partir des métaux purs, d'un alliage ternaire $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$. Elle définit également les notations utilisées.

En toute rigueur ΔH_A devrait représenter l'enthalpie de dissolution dans le bain d'étain d'un atome-gramme $\underline{\text{A}}$ en présence de $\frac{y}{x}$ atome-gramme B et $\frac{z}{x}$ atome-gramme $\underline{\text{C}}$. En fait, les dimensions du bain d'étain sont choisies de manière à ne pas atteindre une concentration de 1,5 at. % après une série complète d'expériences de dissolution. Avec des proportions aussi faibles, on peut pratiquement assimiler ΔH_A à l'enthalpie de dissolution d'un atome-gramme $\underline{\text{A}}$ dans le bain d'étain pur. De plus, on peut mesurer plusieurs fois ΔH_A sans renouveler le bain d'étain. Nous appellerons "enthalpie de référence" de l'alliage $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ entre la température initiale θ_1 et la température finale θ_2 , la quantité :

$$(I-1) \quad (\Delta H_R)_{\theta_1}^{\theta_2} = x(\Delta H_A)_{\theta_1}^{\theta_2} + y(\Delta H_B)_{\theta_1}^{\theta_2} + z(\Delta H_C)_{\theta_1}^{\theta_2}$$

avec $x + y + z = 1$

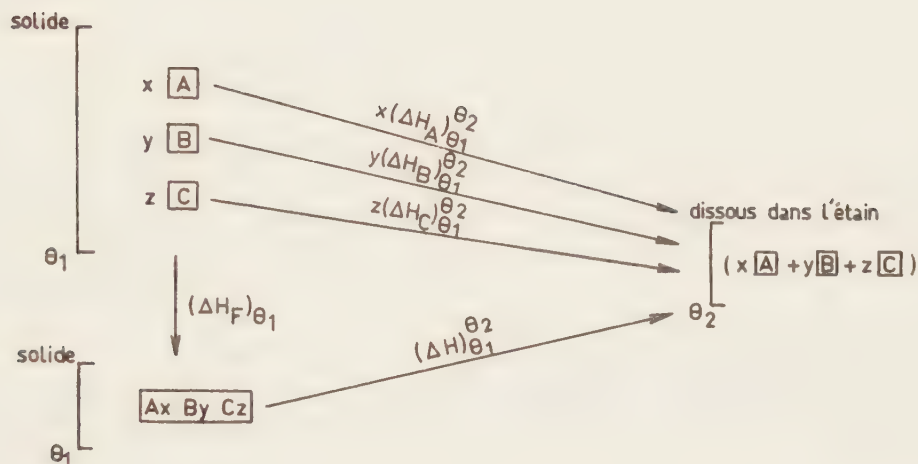


FIGURE 1

L'enthalpie de formation de l'alliage à partir des métaux purs, à la température θ_1 est :

$$(I-2) \quad (\Delta H_F)_{\theta_1} = (\Delta H_R)_{\theta_1}^{\theta_2} - (\Delta H)_{\theta_1}^{\theta_2}$$

Dans les relations (I-1) et (I-2), θ_2 représente indifféremment la température du bain d'étain avant ou après l'expérience calorimétrique. La variation de θ_2 au cours de cette expérience reste inférieure à $0,5^\circ\text{C}$, ce qui correspond à une erreur systématique sur ΔH_R et sur ΔH_F inférieure à 3 calories par atome-gramme. Cette erreur est environ sept fois plus petite que l'erreur de fiabilité.

Dans le cas général, l'enthalpie de référence est la somme de

"l'enthalpie sensible de référence" :

$$x \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_A d\theta + y \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_B d\theta + z \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_C d\theta$$

et de "l'enthalpie latente de référence" : $(\Delta H_R)_{\theta_2}$

On a donc :

$$(\Delta H_R)_{\theta_1}^{\theta_2} = (\Delta H_R)_{\theta_2}^{\theta_2} + \sum x \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_A d\theta$$

Comme la température θ_2 du bain d'étain n'intervient pas dans l'enthalpie de formation $(\Delta H_F)_{\theta_1}$, on peut espérer simplifier chaque série d'expériences en adoptant une valeur unique pour θ_2 . Cependant cette première méthode nécessite l'utilisation des tables thermodynamiques des métaux purs et les mesures ne sont plus autonomes.

Si, au contraire, on impose $\theta_1 = \theta_2$, l'enthalpie sensible de référence est nulle : les mesures deviennent autonomes. Cependant cette seconde méthode exige la connaissance de l'enthalpie latente de référence dans tout le domaine de température exploré.

Nous avons conçu notre calorimètre de façon à pouvoir alterner des mesures effectuées par l'une ou l'autre de ces deux méthodes dans une même série d'expériences. Nous avons donc prévu, pour les échantillons, deux distributeurs chauds isothermes dont l'un est maintenu à la température du bain d'étain et l'autre à une température différente que l'on peut choisir à volonté. Nous avons pu ainsi vérifier le recouvrement de ces deux méthodes dans l'étude de l'alliage AuCu_3 /5, 14/.

Jusqu'à la fin de l'année 1965, nous avons utilisé, pour les chaleurs atomiques, les valeurs suivantes tirées du recueil de constantes physicochimiques /2/ :

$$C_{\text{Cu}} = 5,965 + 1,3149 \cdot 10^{-3} \theta$$

$$C_{\text{Au}} = 6,159 + 0,32804 \cdot 10^{-3} \theta + 0,91812 \cdot 10^{-6} \theta^2$$

Depuis 1966, nous nous servons des tables d'enthalpie des métaux purs établies par Hultgren, Orr, Anderson et Kelley /3/. Bien qu'il n'y ait pas

une correspondance parfaite entre ces tables /2/ et /3/, les valeurs des intégrales $\int_{\theta_1}^{\theta_2} C_A d\theta$, calculées par les deux méthodes, sont sensiblement égales. La divergence est de l'ordre de 5 calories par atome-gramme.

Calvet /8/ distingue schématiquement trois catégories de calorimètres : les calorimètres adiabatiques, les calorimètres isothermiques du type calorimètre de Bunsen, et les calorimètres à flux de chaleur du type calorimètre de Tian-Calvet.

Pour les premiers, il n'existe pratiquement aucune transmission de chaleur entre le creuset calorimétrique et le milieu extérieur. Si θ_0 et θ_t représentent les températures du creuset avant et après l'expérience calorimétrique, la chaleur intégrale déterminée expérimentalement est :

$$Q_A = C(\theta_t - \theta_0) \quad (\text{adiabatique})$$

Pour les troisièmes, au contraire, la variation de température $\Delta\theta$ du creuset reste petite et toute la chaleur dégagée par la réaction est cédée au milieu extérieur. Pour calculer cette chaleur Q_F on intègre le flux de chaleur pendant toute la durée de l'expérience :

$$Q_F = a \int_0^t \Delta\theta dt \quad (\text{à flux de chaleur})$$

où t est le temps et a un coefficient constant de transmission de chaleur.

Le calorimètre que nous avons réalisé est d'un type intermédiaire entre ces types extrêmes ; mais, dans les conditions où nous l'utilisons, il se rapproche davantage du calorimètre adiabatique. La chaleur mesurée s'écrit en effet :

$$Q = Q_A + Q_F$$

Q_F représente environ 25 % de Q . Pour réduire les échanges de chaleur entre le creuset et le milieu extérieur il faut éviter la transmission par convection et la transmission par rayonnement. Il paraît donc nécessaire d'opérer sous vide et de placer le creuset dans une enceinte isotherme, maintenue à une température pratiquement égale à celle du creuset.

L'ensemble de ces considérations permet de comprendre la conception générale de l'appareil que nous allons décrire.

I - 2. Appareillage

I.2.1 Disposition générale

Divers calorimètres à bain d'étain /2/, /3/ existaient lorsque nous avons construit notre appareil. Nous nous sommes plus directement inspiré de celui de l'Université de Berkeley construit par Orr, Goldberg et Hultgren /3/.

L'ensemble de cet appareil (figure 2) est contenu dans une enceinte cylindrique V de 65 cm de haut et 30 cm de diamètre, à l'intérieur de laquelle règne un vide moléculaire de l'ordre de 5.10^{-4} millimètres de mercure soit $6,5 \times 10^{-2}$ pascals. Ce vide réduit considérablement les échanges de chaleur par convection et protège le bain et les échantillons contre l'oxydation. L'enceinte V et ses couvercles sont refroidis par une circulation d'eau visible sur la figure 3. Le creuset C contenant environ 230 g d'étain fondu est entouré par une enceinte E maintenue à température constante. Cette enceinte isotherme est constituée par un bloc de cuivre de 10 kilogrammes. Son inertie thermique est très grande par rapport à celle du creuset. Sa température reste pratiquement constante pendant toute la durée de l'expérience ; elle peut être utilisée comme température de référence.

Au cours de l'expérience on mesure, à l'aide de deux thermocouples montés en opposition, la différence de température entre un point du creuset C et un point de l'enceinte isotherme E. Cette méthode permet d'apprécier des variations de température de l'ordre du millième de degré Celsius.

Les étalons d'étain ou de tungstène qui servent à déterminer la capacité calorifique du creuset et de l'ensemble de ses accessoires, sont contenus dans un distributeur DF, maintenu froid, dont le barillet contient 8 logements. Les échantillons d'alliage ou de métal pur à étudier sont placés dans deux distributeurs à barillet : DC₁ qui peut contenir jusqu'à 6 échantillons et DC₂ jusqu'à 8. Le four F₁ assure à la fois le chauffage de l'enceinte isotherme E et du distributeur DC₁ qui est porté, de ce fait, à une température très voisine de celle de l'enceinte. Le four F₂, totalement indépendant, assure le chauffage du distributeur DC₂ à une température que l'on peut choisir comme l'on veut.

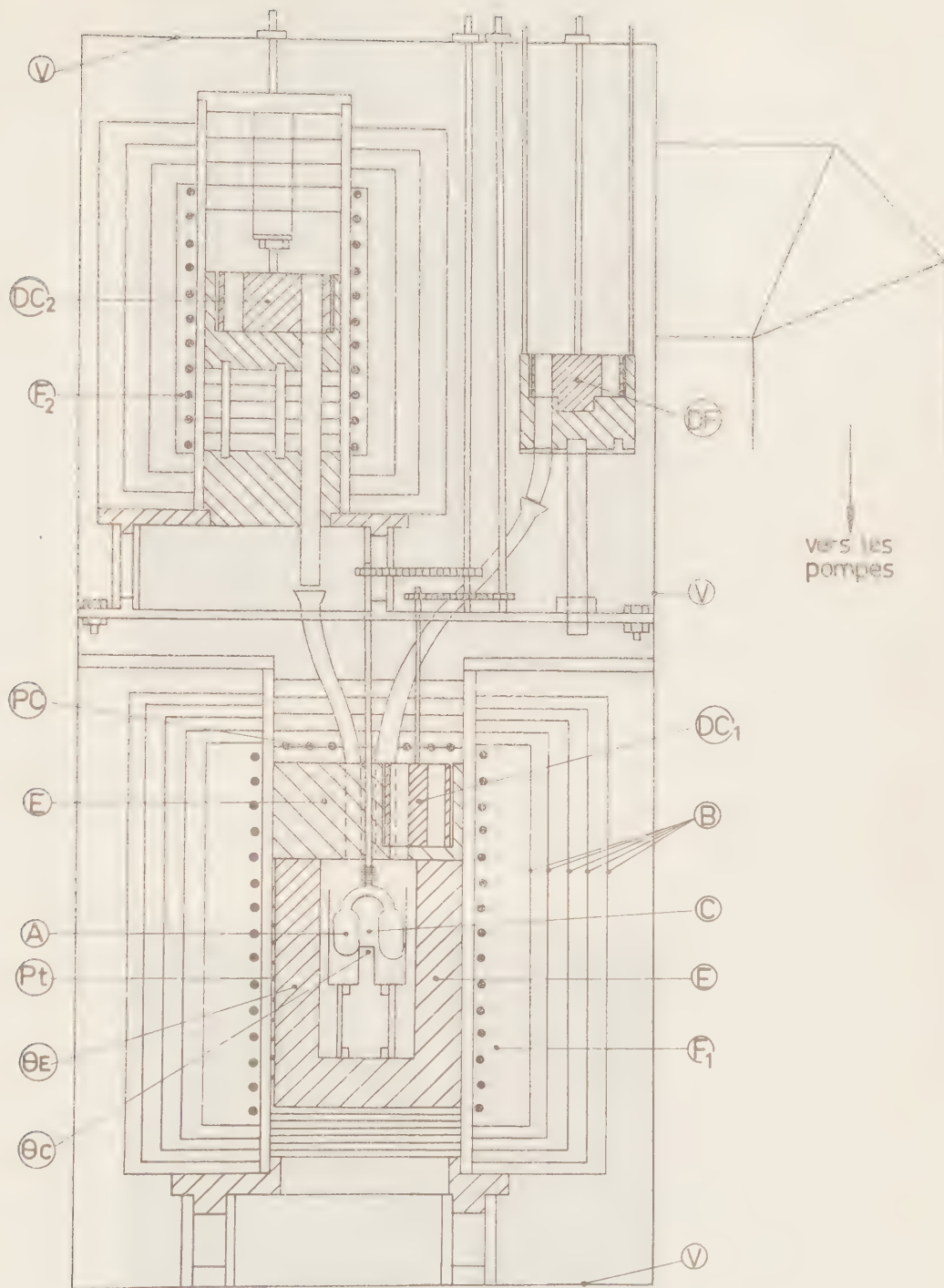


FIGURE 2

schéma de l'appareil : V enceinte à vide ; C creuset ; A agitateur ; DC distributeur d'échantillons froids ; E enceinte isotherme ; DC₁ et DC₂ distributeurs d'échantillons chauds ; F₁ et F₂ fours de chauffage ; PC plaque chauffante montée en série avec F₁ ; Pt sonde de régulation en platine ; B bouilliers anti-rayonnement ; Θ_F et Θ_C positions des thermocouples de mesure.

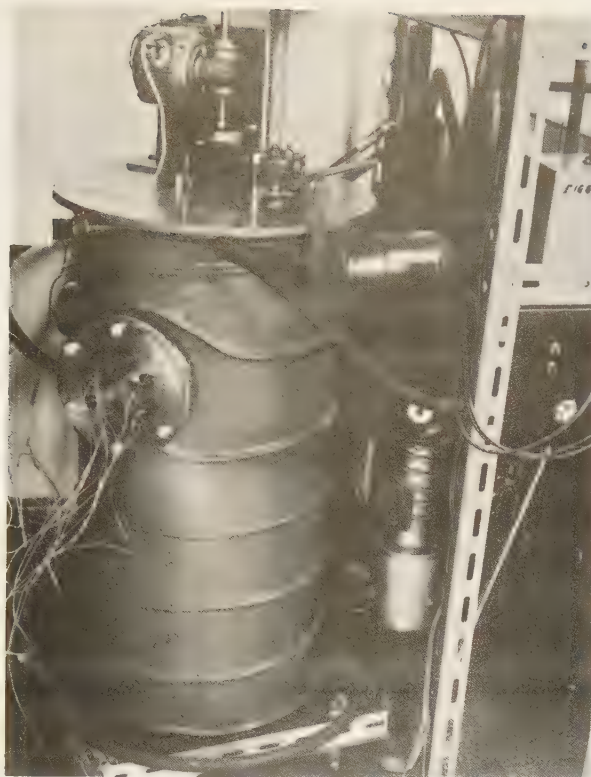


FIGURE 3

Vue du calorimètre : au premier plan une fenêtre de passage des fils de thermocouple, des fils de liaison au régulateur et des bornes d'alimentation d'un four ; sur le couvercle, mécanisme de distribution des échantillons et d'agitation du bain.



FIGURE 4

Vue d'ensemble de l'installation :
à gauche, le potentiomètre ; à droite, le régulateur électronique.

Pour connaître les températures des trois distributeurs, on dispose de trois thermocouples indépendants des thermocouples de mesure. Les dix fils de thermocouples se prolongent sans raccord intermédiaire à l'extérieur de l'enceinte à vide dont ils traversent la paroi V par des passages étanches scellés à l'araldite. Ces passages sont groupés sur deux fenêtres démontables. L'une de ces fenêtres se trouve au premier plan sur la figure 3. C'est par elle que passent également les raccords des fils de chauffage des fours F_1 et F_2 et les fils de constantan d'une sonde de régulation en platine Pt , logée dans le tube du four F_1 .

I.2.2 Description détaillée des divers éléments du calorimètre

I.2.2.1 Le creuset calorimétrique

C'est un cylindre de 4 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. Une gaine solidaire du fond du creuset permet de loger le thermocouple de mesure au "centre géométrique" du bain d'étain noté θ_c sur la figure 2. Les parois du creuset et de la gaine ont 1 mm d'épaisseur. Le centrage du creuset sur son support de porcelaine est réalisé grâce à une amorce de cylindre coaxial de diamètre plus petit que celui du creuset. Pendant deux années, nous avons utilisé des creusets en acier austénitique à très bas carbone /4, 5/. Ces creusets étaient lentement attaqués par le bain. Nous les avons remplacés ensuite par un creuset en molybdène.

I.2.2.2 Agitation du bain

Elle est obtenue par le mouvement de rotation alternatif d'un agitateur à deux pales en pyrex. La durée de chaque oscillation, d'une amplitude voisine de 2π , est d'une seconde. Le mouvement est transmis à l'agitateur par une chaîne. Le pignon moteur est solidaire d'une tige verticale traversant le couvercle de l'enceinte V par un passage à joints toriques montés dans un "presse-étoupe". Ce dispositif de passage étanche est également utilisé pour les trois tiges verticales de commande des distributeurs. Un moteur asynchrone à condensateur, fixé sur le couvercle de l'enceinte V, communique son mouvement à cette tige par l'intermédiaire d'une manivelle visible sur la figure 3.

La capacité calorifique de l'agitateur n'est pas négligeable devant celles du bain et du creuset : lorsque l'on change d'agitateur, la capacité

calorifique totale peut varier, en valeur relative, de quelques unités pour cent.

1.2.2.3 L'enceinte isotherme E et le distributeur DC₁

L'enceinte isotherme E est un cylindre en cuivre électrolytique de 10 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Le creuset et son support cylindrique en porcelaine sont logés dans un évidement ménagé dans cette enceinte. Cet évidement coaxial a été pratiqué en coupant le cylindre, à 5 cm de sa base supérieure, suivant un plan perpendiculaire à ses génératrices. L'enceinte isotherme se trouve donc divisée en deux parties : un bloc inférieur contenant le creuset ; un épais couvercle dans lequel se trouve logé le barillet DC₁, distributeur d'échantillons.

Ce barillet est un cylindre en cuivre électrolytique d'axe parallèle à l'axe de l'enceinte E mais excentré par rapport à cet axe. Ainsi, l'homogénéité de température des échantillons est convenablement assurée. Le mouvement de rotation du barillet est commandé de l'extérieur par une tige verticale traversant le couvercle de l'enceinte V. La transmission se fait par une chaîne à l'intérieur de l'enceinte V. Six orifices cylindriques de 1 cm de diamètre, chemisés en acier inoxydable, sont creusés dans le barillet ; une trappe, située à l'aplomb du bain d'étain, permet de faire tomber un échantillon chaque fois que l'on fait tourner le barillet de 60°. Le fond du distributeur sur lequel reposent les échantillons, est revêtu d'acier inoxydable.

On peut placer deux thermocouples à l'intérieur de l'enceinte isotherme.

Le premier, dont la force électromotrice est mise en opposition avec celle du thermocouple logé dans le creuset, donne la température de référence qui reste pratiquement constante au cours d'une expérience. La soudure chaude θ_E (figure 2) de ce thermocouple est située au même niveau que celle du thermocouple du creuset. Placée à mi-épaisseur de la paroi de l'enceinte E, elle est en bon contact thermique avec elle. On met en place ce thermocouple par un trou pratiqué dans le couvercle de l'enceinte E.

Le second thermocouple donne la température des échantillons placés dans le distributeur DC₁. Sa soudure chaude est sertie dans un petit cylindre en cuivre, simulant un échantillon et placé dans le voisinage immédiat du distributeur DC₁ au fond d'un orifice ménagé dans le couvercle de l'enceinte. Cet orifice, en tous points analogue aux logements d'échantillons du distributeur DC₁, est chemisé, comme eux, d'acier inoxydable. Toutes ces précautions sont prises pour diminuer au maximum les risques d'erreur dans la mesure des températures des échantil-

lons. Elles sont indispensables dans un appareil fonctionnant sous vide.

1.2.2.4 Les distributeurs DF et DC₂, les fours de chauffage F₁ et F₂

Les distributeurs DF et DC₂, également en cuivre électrolytique, ont une conception analogue à celle du distributeur DC₁. Ils sont placés dans la partie supérieure de l'appareil. Le distributeur DF est suspendu sous le couvercle de l'enceinte V par deux tuyaux en cuivre qui constituent l'entrée et la sortie d'un serpentin à circulation d'eau. En fait, le calorifugeage des fours est suffisant pour que la température du distributeur froid DF ne dépasse jamais 35°C, même après un fonctionnement ininterrompu de plusieurs jours. Nous n'avons donc jamais eu besoin de faire circuler d'eau dans le serpentin.

Les trappes des distributeurs DC₂ et DF alimentent deux conduits en "pyrex" qui amènent les échantillons dans le bain d'étain (figure 2). Le four F₁, de chauffage de l'enceinte E et du distributeur DC₁ qu'elle contient, ainsi que le four F₂ qui assure le chauffage du distributeur DC₂, sont de conceptions identiques. Un support métallique monté sur trois pieds de porcelaine porte le tube de silice vertical sur lequel est bobinée la résistance chauffante en alliage nickel-chrome. Un dispositif anti-rayonnement isole thermiquement ce bobinage de l'extérieur. Il comprend un certain nombre de boîtes métalliques cylindriques coaxiales isolées les unes des autres par trois perles de réfractaire. Ces boîtes sont centrées, grâce à leurs deux bases, sur l'extérieur du tube de silice. Le four F₁ comporte 5 boucliers, le four F₂, 4.

Les bases du bloc de cuivre E et du bloc renfermant DC₂ sont également calorifugées par des rondelles placées à l'intérieur du tube de silice et isolées les unes des autres par des perles ou par des tores en réfractaire. Il n'existe ainsi aucune liaison métallique entre les divers boucliers. Malgré cela, le four F₂ est suffisamment solide pour être sorti du calorimètre ou remis en place lors de chaque chargement.

Le four F₂ est alimenté en tension stabilisée par l'intermédiaire d'un alternostat de réglage et d'un transformateur à baisseur de tension.

On réduit le gradient thermique entre la région médiane et la région supérieure de l'enceinte E au moyen d'une plaque chauffante PC bobinée sur une feuille de mica. La puissance électrique par unité de surface est la même sur cette plaque PC que sur le tube de silice du four F₁.

Pour éviter le grippage des distributeurs à barillet, nous lubrifions les surfaces frottantes avec du sulfure de molybdène.

I.2.2.5 Régulation thermique de l'enceinte isotherme E

Pour stabiliser la température de l'enceinte isotherme E, nous avons construit un régulateur électronique, à thyatron de puissance, commandé par un pont de Wheatstone.

L'élément sensible est une sonde à résistance de platine. Le régulateur agit sur la durée de déblocage du thyatron à chaque alternance positive du courant.

Nous avons d'abord essayé de reproduire fidèlement un modèle déjà ancien de Benedict /9/. Nous avons été amené peu à peu à modifier ce premier régulateur. Le thyatron de puissance à vapeur de mercure PL57 (figure 5) présente, lorsqu'il débite, une impédance cathode-grille beaucoup trop faible à la sortie de l'amplificateur et son temps de désionisation est trop long. Nous avons contourné cette difficulté en utilisant un thyatron à gaz 2D21, de faible puissance, comme relais entre l'amplificateur et le thyatron PL57.

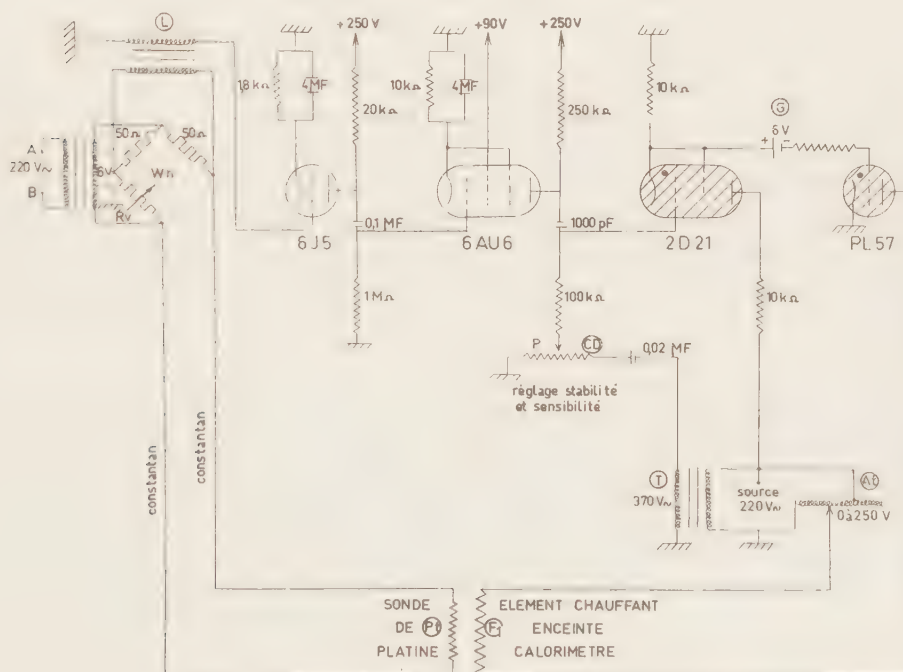


FIGURE 5

Schéma du régulateur de température - PL57 est le thyatron de puissance ; 2D21 le thyatron relais

La figure 5 donne le schéma du régulateur dans sa version actuelle

- L'information est envoyée au régulateur par la sonde de platine Pt (figures 2 et 5) bobinée, en circuit non inductif, sur une large feuille de mica. Cette sonde est logée entre le bloc de cuivre et son four de chauffage. Elle est reliée au pont de Wheatstone par deux fils de constantan.
- Le pont de Wheatstone, Wh, alimenté sous 6 volts en courant alternatif, traduit l'information en une tension qui subit un déphasage de π en traversant la valeur d'équilibre zéro. Cette tension est envoyée à l'amplificateur par l'intermédiaire du transformateur de liaison L.
- Cet amplificateur est banal. Il comporte deux étages constitués respectivement par la triode préamplificatrice 6J5 et la pentode de puissance 6 AU6.
- La tension de sortie de l'amplificateur est appliquée à la grille du thyatron "pilote" 2D21.

Ainsi, lorsque la résistance de la sonde est supérieure à la résistance d'équilibre, le thyatron 2D21 est bloqué parce que ses tensions grille et plaque sont en opposition de phase. Lorsque, au contraire, cette résistance est inférieure à la valeur d'équilibre, les tensions grille et plaque sont en phase et le thyatron 2D21 débite pendant toute l'alternance positive. Enfin, lorsque la résistance de la sonde a exactement la valeur d'équilibre, on obtient des instabilités : les parasites amplifiés dans le régulateur peuvent débloquent le thyatron 2D21 de manière tout à fait aléatoire.

Pour supprimer ces instabilités et transformer l'appareil "tout ou rien" en appareil "proportionnel", il suffit d'ajouter à la grille du thyatron 2D21 une très petite tension, d'amplitude constante, en quadrature retard avec la tension plaque. La phase de la tension grille du thyatron varie alors régulièrement de 0 à π , par rapport à la tension plaque, lorsque la résistance de la sonde augmente et traverse la valeur d'équilibre. A l'équilibre du pont, le thyatron se trouve débloquent pendant à peu près une demi-alternance ; la durée de débit augmente lorsque la résistance de la sonde décroît et diminue dans le cas contraire.

Dans le modèle initial de Benedict, la tension en quadrature retard était créée dans deux branches capacitives montées en parallèle sur le pont Wh. Nous avons substitué à ce montage un circuit dérivateur CD, alimenté par le transformateur haute tension T. Un potentiomètre P, de 50 k Ω permet de prélever, sur ce circuit dérivateur, une tension juste suffisante pour assurer la stabilité. En effet, en choisissant une tension en quadrature trop élevée, on diminue l'importance relative de la tension de sortie de l'amplificateur, au détriment de la sensibilité du régulateur.

Le débit du thyatron de puissance PL57 alimentant le four F₁, est synchronisé sur celui du thyatron "pilote" 2D21. Le blocage est assuré par une pile G, de 6 volts, montée sur le circuit grille du thyatron PL57. Le thyatron 2D21 est monté entre deux résistances cathodique et anodique égales. La tension cathodique est appliquée à la grille du thyatron PL57 en série avec la pile G. La tension résultante est donc de - 6 volts en l'absence de débit du thyatron pilote. Elle devient fortement positive dès que le thyatron 2D21 débite.

Le circuit plaque du thyatron de puissance, qui comprend la résistance du four F₁, est alimenté sous une tension variable de 0 à 250 volts efficaces, fournie par un alternostat At. En modifiant la valeur de cette tension, on déplace le point d'allumage à l'équilibre et on peut ainsi choisir la sensibilité optimale.

Les oscillogrammes de la figure 6 permettent d'analyser le fonctionnement du régulateur. Ils concernent quatre voisinages différents du point d'équilibre exact du pont et correspondent, chacun, à un régime de chauffage différent. La première ligne montre, dans leurs positions relatives, les tensions grille et plaque du thyatron 2D21. La seconde représente les courants de chauffage correspondants et la troisième la tension cathode-plaque du thyatron de puissance qui est nulle lorsque ce thyatron débite.

Les oscillogrammes de la figure 7 représentent les tensions grille et plaque du thyatron 2D21 dans le cas où le pont est très déséquilibré soit par le bas, soit par le haut. Ils montrent que si l'on s'éloigne fortement du point d'équilibre du pont, le courant grille prend une forme créneau en raison de la saturation des deux étages d'amplification. Cependant, la phase de la tension créneau est encore contrôlée et le régulateur agit en tout ou rien.

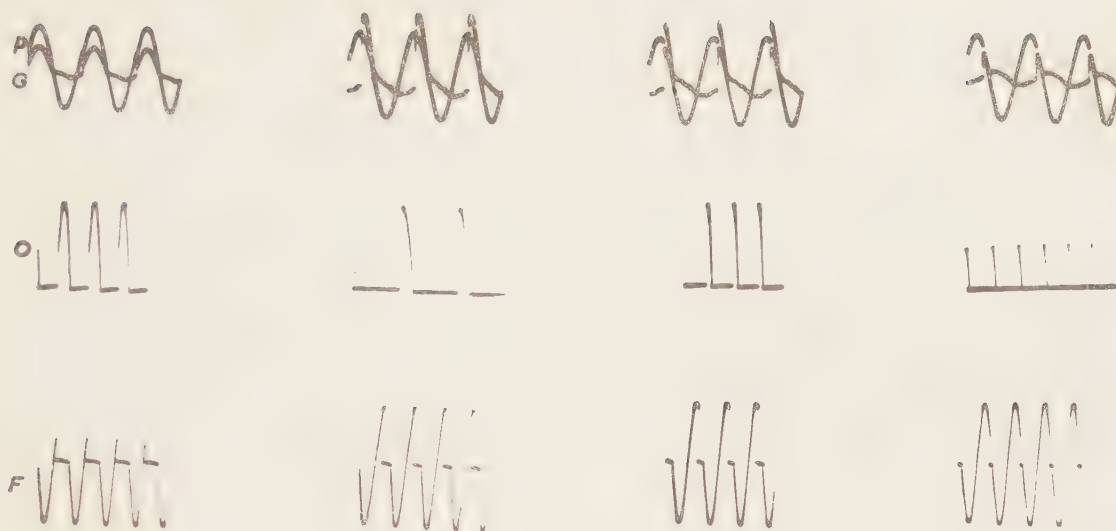


FIGURE 6 - Oscillogrammes de contrôle du fonctionnement du régulateur au voisinage de l'équilibre du pont.

1ère ligne : Tensions plaques (P) et tensions grilles du thyatron 2D21 - les discontinuités correspondent aux allumages.

2ème ligne : débits correspondants du thyatron PL57.

3ème ligne : tensions cathode-plaque correspondantes du thyatron PL57.

Les bases de temps sont différentes d'un oscillogramme à l'autre.



FIGURE 7

Oscillogrammes loin du point d'équilibre du pont.
La tension grille g est écrétée mais sa phase est contrôlée : régulation en tout ou rien.

Réglages

L'ensemble des liaisons introduites entre le pont et le thyatron 2D21, engendre un déphasage non négligeable. On peut le "rattraper" en ajoutant des capacités en série sur la bobine primaire du transformateur de liaison L. Nous avons utilisé cette solution durant quelques mois. Par la suite, nous avons supprimé ces capacités. Il devenait alors nécessaire de déphaser au départ la tension d'alimentation du pont entre A et B (figure 5). La ligne d'alimentation est triphasée. Nous disposons donc de six tensions de 220 volts déphasées deux à deux de 60° . Nous avons choisi empiriquement celle de ces tensions qui donnait le meilleur fonctionnement.

Le réglage de la température se fait en affichant sur la résistance variable RV du pont, la valeur que l'on désire voir prendre par la résistance finale de la sonde. On peut donner à cette résistance RV toutes les valeurs, espacées de $0,1\Omega$, comprises entre 0 et 122Ω . Une variation de $0,1\Omega$ correspond à une variation de température d'environ $1,2^\circ\text{C}$. S'il est nécessaire de modifier la température d'une quantité inférieure à $1,2^\circ\text{C}$, on peut agir sur le potentiomètre de stabilité P. On choisit la tension d'alimentation du four F₁ de façon à ce que le rapport de l'intensité maximale à l'intensité d'entretien, soit voisin de 1,3.

Mise en température

La mise en température est automatique. Au début du chauffage, le thyatron débite l'intensité maximale et se trouve débloqué pendant toute l'alternance positive. Lorsque la résistance de la sonde atteint une valeur légèrement inférieure à sa valeur d'équilibre, le débit du thyatron diminue progressivement et asymptotiquement jusqu'à l'intensité d'entretien. La figure 8 montre comment l'enceinte E atteint sa température d'équilibre (E indications du thermocouple de référence; DC₁ thermocouple du distributeur chaud). Cet établissement de la température de maintien isotherme est rigoureusement asymptotique. Il ne se produit aucun dépassement de la valeur d'équilibre. Cette propriété est particulièrement importante pour l'étude des phénomènes présentant une hystérésis thermique. C'est le cas de la transformation de l'alliage AuCu_3 que nous étudions au chapitre II.

Vingt quatre heures après la mise en service, on n'observe plus que des fluctuations très lentes de la température de l'enceinte isotherme E. Leur amplitude totale est de 1 ou 2 dixièmes de degré Celsius. La vitesse de variation de la température est de l'ordre de 1 à 3 millièmes de degré Celsius par minute.

Réglages

L'ensemble des liaisons introduites entre le pont et le thyatron 2D21, engendre un déphasage non négligeable. On peut le "rattraper" en ajoutant des capacités en série sur la bobine primaire du transformateur de liaison L. Nous avons utilisé cette solution durant quelques mois. Par la suite, nous avons supprimé ces capacités. Il devenait alors nécessaire de déphaser au départ la tension d'alimentation du pont entre A et B (figure 5). La ligne d'alimentation est triphasée. Nous disposions donc de six tensions de 220 volts déphasées deux à deux de 60°. Nous avons choisi empiriquement celle de ces tensions qui donnait le meilleur fonctionnement.

Le réglage de la température se fait en affichant sur la résistance variable RV du pont, la valeur que l'on désire voir prendre par la résistance finale de la sonde. On peut donner à cette résistance RV toutes les valeurs, espacées de $0,1\Omega$, comprises entre 0 et 122Ω . Une variation de $0,1\Omega$ correspond à une variation de température d'environ $1,2^\circ\text{C}$. S'il est nécessaire de modifier la température d'une quantité inférieure à $1,2^\circ\text{C}$, on peut agir sur le potentiomètre de stabilité P. On choisit la tension d'alimentation du four F_1 de façon à ce que le rapport de l'intensité maximale à l'intensité d'entretien, soit voisin de 1,3.

Mise en température

La mise en température est automatique. Au début du chauffage, le thyatron débite l'intensité maximale et se trouve débloqué pendant toute l'alternance positive. Lorsque la résistance de la sonde atteint une valeur légèrement inférieure à sa valeur d'équilibre, le débit du thyatron diminue progressivement et asymptotiquement jusqu'à l'intensité d'entretien. La figure 8 montre comment l'enceinte E atteint sa température d'équilibre (E indications du thermocouple de référence ; DC_1 thermocouple du distributeur chaud). Cet établissement de la température de maintien isotherme est rigoureusement asymptotique. Il ne se produit aucun dépassement de la valeur d'équilibre. Cette propriété est particulièrement importante pour l'étude des phénomènes présentant une hystérésis thermique. C'est le cas de la transformation de l'alliage AuCu_3 que nous étudions au chapitre II.

Vingt quatre heures après la mise en service, on n'observe plus que des fluctuations très lentes de la température de l'enceinte isotherme E. Leur amplitude totale est de 1 ou 2 dixièmes de degré Celsius. La vitesse de variation de la température est de l'ordre de 1 à 3 millièmes de degré Celsius par minute.



FIGURE 8

Mise en température du bloc de cuivre constituant l'enceinte isotherme : E indications du thermocouple de référence ; DC₁ indications du thermocouple du distributeur incorporé.

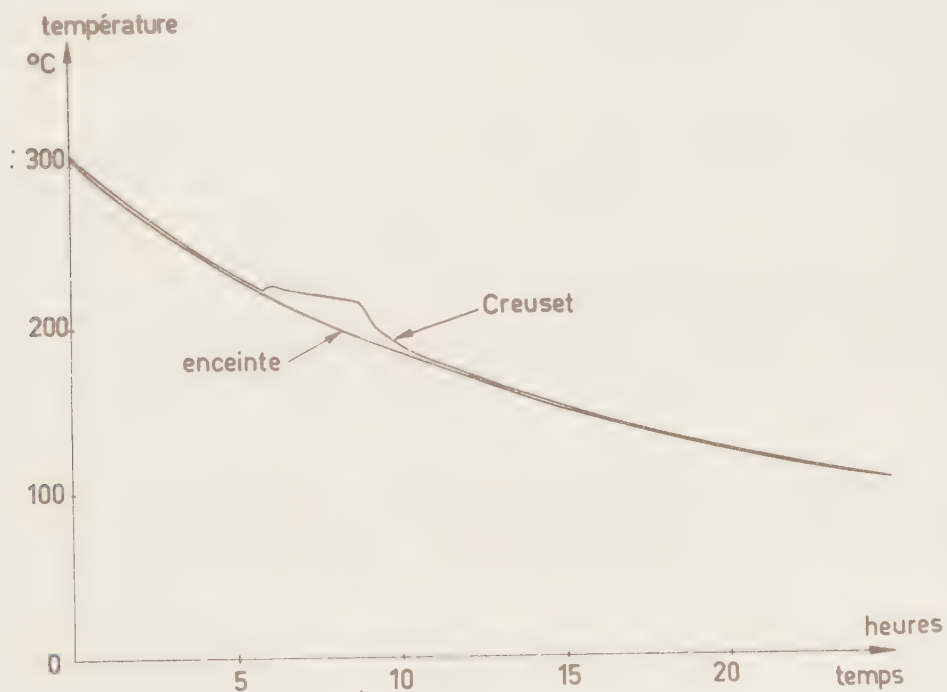


FIGURE 9

Refroidissements du bain d'étain et de l'enceinte E après coupure du courant de chauffage

Il faut cependant préciser que cette bonne stabilité n'a pu être réalisée qu'en thermostatant la pièce où se font les manipulations. La température de l'air est maintenue pratiquement constante avec des variations diurnes de l'ordre de 1 à 2°C. La pièce ne possède pas de fenêtre. On y pénètre par un sas à deux portes. De l'air frais est réchauffé par un radiateur thermostaté par un "vertex" situé à proximité de la prise d'air de la pièce.

Refroidissement du calorimètre

Le refroidissement de l'enceinte E est particulièrement lent. La figure 9 montre qu'il faut plus de 24 heures pour passer de 300 à 100°C. Lorsqu'il est nécessaire d'intervenir rapidement, au cours d'une série de mesures, on introduit dans l'enceinte V de l'hydrogène sous une pression d'environ un dixième d'atmosphère. On passe alors de 400 à 100°C en trois heures environ.

I.2.2.6 Le circuit de mesure

Le thermocouple différentiel, creuset-enceinte isotherme, est constitué par deux éléments chromel-constantan. Ces couples ont, dans leur domaine d'emploi, une sensibilité de 80 μ V/°C. Cette valeur de la sensibilité est la plus élevée que l'on puisse obtenir pour les couples de laboratoire les plus courants.

Le thermocouple du distributeur froid est de même nature. Les couples des distributeurs chauds sont en chromel-alumel. Le diamètre de tous les fils de couple est de 0,5 mm. La soudure chaude du thermocouple du creuset est fine. Elle est en bon contact thermique avec la gaine du creuset. La soudure chaude du couple de référence est épaisse. Elle est sertie dans un petit bloc de cuivre de diamètre tout juste inférieur à celui du trou pratiqué dans la paroi de l'enceinte E. Ce couple est donc en bon contact thermique avec l'enceinte isotherme. Toutes les soudures froides sont placées dans des tubes en verre mince de 5 mm de diamètre, remplis de mercure et scellés au mastic. Ces tubes sont logés dans un petit bloc métallique qui est immergé dans de l'huile de paraffine contenue dans le vase de Dewar visible sur la figure 5.

Les fils de chromel des deux thermocouples montés en opposition aboutissent à la même soudure froide. Cette disposition permet de mesurer séparément la température du creuset et celle de l'enceinte ou encore de mesurer leur différence.

Toutes les mesures sont effectuées à l'aide d'un potentiomètre "Cambridge" à large étendue de mesure (0,1 mV - 2V). Cet appareil est composé de deux potentiomètres montés en série. Le potentiomètre petite tension est taré, par référence, sur le potentiomètre grande tension. Le galvanomètre AOIP utilisé possède une résistance intérieure de 35 Ω et une résistance critique du circuit extérieur de 160 Ω .

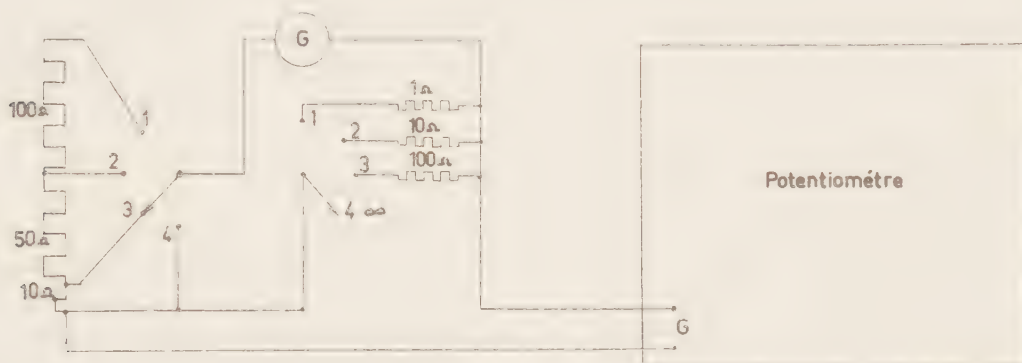


FIGURE 10

La figure 10 donne le schéma de raccordement du galvanomètre au potentiomètre. On peut mettre en parallèle, sur le galvanomètre, divers shunts. On dispose de 4 régimes d'amortissement non oscillants dont le moins amorti correspond exactement à l'amortissement critique.

La sensibilité est, en régime critique, de 0,8 mV/mm à 1 mètre. Une loupe grossissante permet d'apprécier sans difficulté une variation de 0,1 mV.

Les forces électromotrices parasites

Aux sensibilités élevées que nous utilisons, on observe des forces électromotrices parasites créées par effet thermoélectrique dans les divers éléments du circuit de mesure. Elles sont dues au fait que la température du circuit de mesure n'est pas uniforme à l'échelle de la précision nécessaire (mieux que 0,002°C). Nous avons observé une nette amélioration de la fidélité en stabilisant la température de la pièce de manipulation. Nous avons calorifugé, avec du polystyrène expansé, la boîte de raccordement du potentiomètre au galvanomètre. Malgré ces précautions, il reste de légères forces électromotrices dont nous avons pu localiser l'origine.

a - Force électromotrices parasites aux bornes de raccordement du potentiomètre

Elles sont créées par les jonctions cuivre-cuivre des fils de raccordement des couples sur les bornes du potentiomètre. Elles tendent vers zéro lorsque les températures des bornes du potentiomètre s'égalisent. Cette mise en équilibre thermique nécessite environ 10 minutes après le raccordement des fils. Au cours de ces 10 minutes, on observe une dérive dont la vitesse initiale est de l'ordre de $0,3 \mu V/mn$.

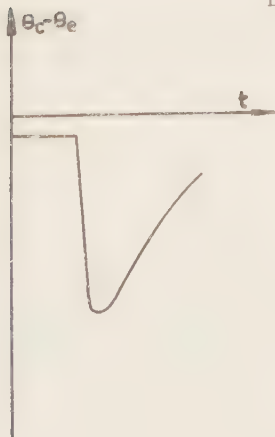
b - Forces électromotrices parasites du circuit galvanométrique

Le galvanomètre fixé contre le mur n'est jamais à la même température que le potentiomètre. Le circuit galvanométrique est donc le siège d'une force électromotrice non négligeable de l'ordre de $0,5 \mu V$ ($0,006^\circ C$). Fort heureusement, en pièce thermostatée, cette force électromotrice reste pratiquement constante au cours d'une même mesure.

Toute variation de température du creuset est mesurée par l'intermédiaire de la variation de la différence entre cette température et celle de l'enceinte isotherme :

$$(I - 4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

Deux cas peuvent se produire



- Au cours de l'expérience la force électromotrice à mesurer ne change pas de signe

Le potentiomètre indique la somme algébrique de $\theta_C - \theta_E$ et de la force électromotrice parasite e :

$$(I-5) \quad (\theta_C - \theta_E + e)_t - (\theta_C - \theta_E + e)_o = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o = (\Delta\theta_C)_o^t$$

La force électromotrice e n'introduit donc aucune erreur systématique dans l'application de la relation (I-4).



- Au cours de l'expérience la force électromotrice à mesurer change de signe

Les deux thermocouples montés en opposition, développent des forces électromotrices très voisines. L'écart entre les valeurs indiquées pour θ_C et θ_E est, à l'équilibre, compris entre 10 et 20 mV soit, entre 0,1 et 0,2°C. Il arrive donc fréquemment que $\theta_C - \theta_E$ change de signe au cours de l'expérience et que l'on soit obligé d'inverser les fils de jonction au potentiomètre. Pour permettre une inversion rapide qui ne crée pas de nouvelle force électromotrice de jonction, nous avons monté des barres de cuivre qui assurent des raccordements inverses pour les deux entrées du potentiomètre. L'inversion se fait en sélectionnant l'une ou l'autre des deux entrées. Cette opération ne change pas le signe de la force électromotrice parasite.

Avant inversion on mesure $(\theta_C - \theta_E + e)_0$

Après inversion $(\theta_E - \theta_C + e)_t$

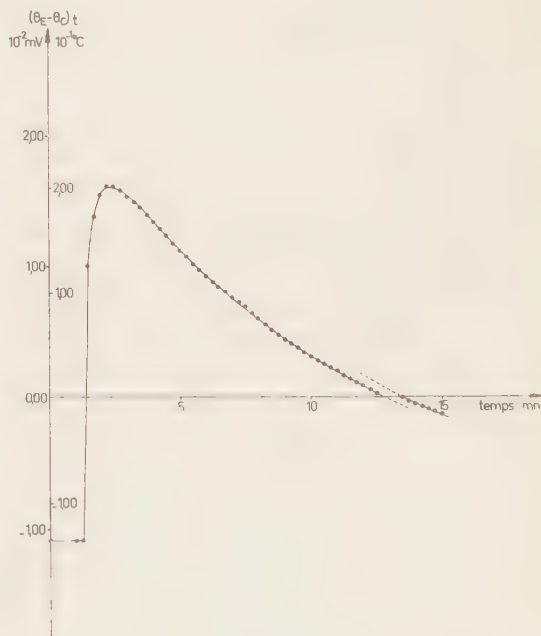
soit finalement :

$$(I-6) - (\theta_E - \theta_C + e)_t - (\theta_C - \theta_E + e)_0 = (\Delta\theta_C)_0^t - 2e$$

L'application de la relation (I-4) entraîne une erreur systématique 2e.

FIGURE 11

Mise en évidence, sur la courbe de retour d'un étalonnage à l'étain, de la force électromotrice parasite du circuit galvanométrique : le décalage à l'inversion est le double de cette force électromotrice.



La figure 11 illustre clairement ce phénomène. Le décalage de la courbe de retour, lors de la traversée du zéro, donne la valeur du terme correctif $2e$. Cependant, si la valeur de $(\theta_C - \theta_E)$ est inférieure à 10 mV , e a le temps d'évoluer au cours de la longue période qu'exige, au retour, la traversée de la valeur zéro.

Méthode du faux zéro

Nous avons utilisé une méthode de correction automatique. Au lieu de mettre le zéro de l'échelle de lecture en coïncidence avec la position qu'occupe le spot lumineux lorsque le circuit est ouvert, nous décalons ce zéro. Pour cela nous court-circuitons l'entrée du potentiomètre. Nous affichons zéro sur le potentiomètre et nous amenons le zéro de l'échelle sur le spot. Lorsque le galvanomètre indique 0, il est traversé par le courant créé par la force électromotrice, e . On supprime ainsi presque totalement le décalage à l'inversion.

Etalonnage des couples

Les propriétés des alliages que nous avons étudiés, varient rapidement dans le domaine de température $350-400^\circ\text{C}$. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire d'étalonner les thermocouples avec un point fixe situé dans ce domaine de température. Nous avons choisi le point d'ébullition du mercure. Nous avons fait construire un petit ébulliomètre en pyrex facilement transportable. L'erreur de justesse sur cette température de référence, reste, dans nos conditions opératoires, inférieure à $0,5^\circ\text{C}$.

I - 3. Préparation du bain d'étain

Pour obtenir un bain d'étain non oxydé, nous opérons actuellement de la façon suivante. Nous prélevons une quantité d'étain à 99,95 % supérieure à celle qui formera le bain calorimétrique ; nous la pesons puis nous la fondons dans un bûcher en pyrex. Après fusion, nous procédons à un "écrémage" de l'oxyde avec une spatule de "pyrex". Le métal liquide est ensuite versé lentement dans le creuset. L'oxyde restant dans le bûcher adhère aux parois de pyrex. Le creuset est immédiatement trempé dans de l'eau froide, et, au cours de la solidification du bain, nous procédons à un dernier "écrémage" de la pellicule d'oxyde superficielle. On obtient ainsi un bain solidifié présentant un aspect métallique très brillant. Nous pratiquons ensuite, à la perceuse, deux trous cylindriques de 1 cm de diamètre qui serviront de logement aux deux spatules de l'agitateur. La masse des bains d'étain ainsi obtenus est constante à ± 2 grammes près. On vide le creuset en le chauffant dans un four à atmosphère d'argon.

REMARQUE

Lorsque nous utilisions des creusets en acier inoxydable, nous ne prenions aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_o$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_o^t$ en

REMARQUE

Lorsque nous utilisions des creusets en acier inoxydable, nous ne prenions aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_o$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_o^t$ en

REMARQUE

Lorsque nous utilisions des creusets en acier inoxydable, nous ne prenions aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_0^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_0$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_0$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_0^t$ en

REMARQUE

Lorsque nous utilisions des creusets en acier inoxydable, nous ne prenions aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_o$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_o^t$ en

REMARQUE

Lorsque nous utilisons des creusets en acier inoxydable, nous ne prenons aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_o$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_o^t$ en

REMARQUE

Lorsque nous utilisons des creusets en acier inoxydable, nous ne prenons aucune précaution pour les préserver contre l'oxydation. Le bain était fondu directement sur un bec Bunsen aussi bien au remplissage qu'au démoulage. Cette façon de procéder entraînait l'oxydation de la surface des parois du creuset qui se recouvraient d'une pellicule noire. Les pertes thermiques par rayonnement (paragraphe I-2.1.2.) étaient beaucoup plus élevées que celles que l'on observe avec un creuset de molybdène dont les parois conservent l'éclat métallique. Dans les conditions où nous l'utilisons maintenant, c'est-à-dire avec un creuset de molybdène, notre calorimètre a un fonctionnement qui se rapproche beaucoup plus du fonctionnement adiabatique.

I - 4. Méthode de dépouillement

I-4.1. Mesure de la variation corrigée de température du creuset après un phénomène thermique

Dans tout ce qui suit, nous appelons θ_C et θ_E les températures non corrigées aux points du creuset et de l'enceinte où sont logés les thermocouples, θ'_C et θ'_E les températures corrigées.

$$\text{Posons } (\theta_C - \theta_E) = (\theta'_C - \theta'_E) + \beta$$

β est la correction d'étalonnage qui est constante au cours d'une mesure.

I-4.1.1. Calcul de la variation de température corrigée : équation simplifiée

Dans une première approche, nous allons négliger d'une part les gradients de température dans l'enceinte et dans le creuset, d'autre part les variations dans le temps de la température de l'enceinte c'est-à-dire la dérive.

La variation de la température brute du creuset est donnée par :

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\theta_C - \theta_E)_t - (\theta_C - \theta_E)_o$$

où, dans le cadre des deux approximations précédentes, $(\theta_C - \theta_E)_o$ se réduit à la correction d'étalonnage β puisque l'équilibre thermique est atteint au début de l'expérience.

La figure 12 représente les variations de $(\Delta\theta_C)_o^t$ en

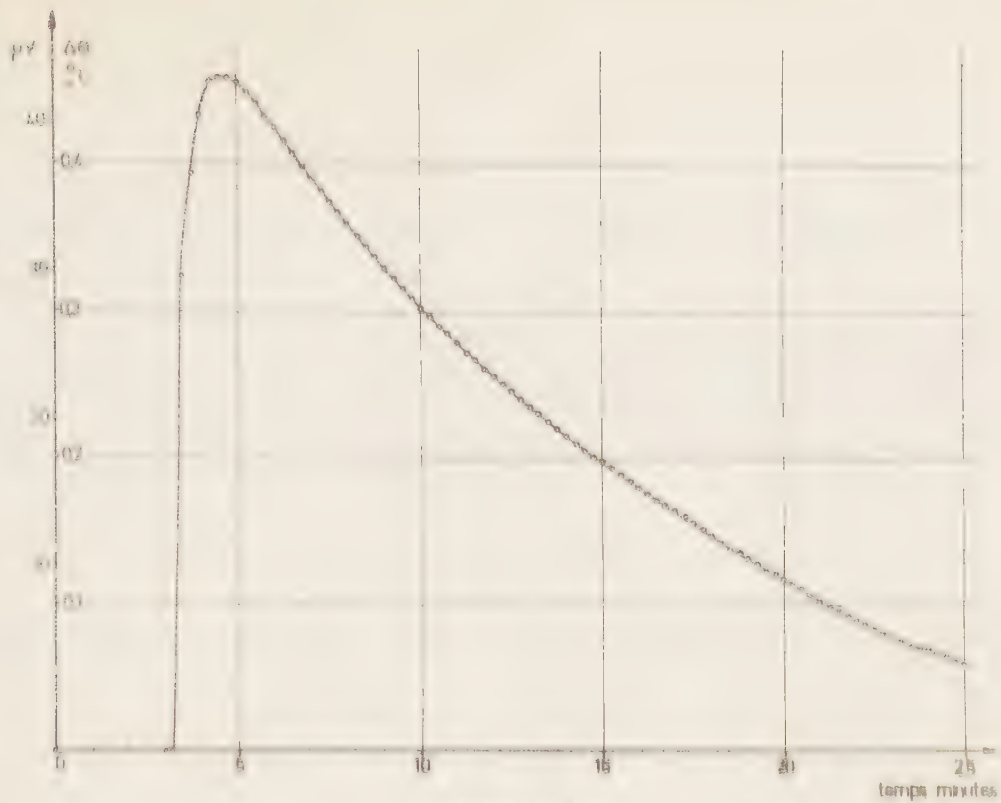


FIGURE 12

Courbe d'étalonnage du calorimètre à l'aide d'un échantillon de tungstène de 0,9963 g pris à 34,2°C. Enceinte à 391,6°C.

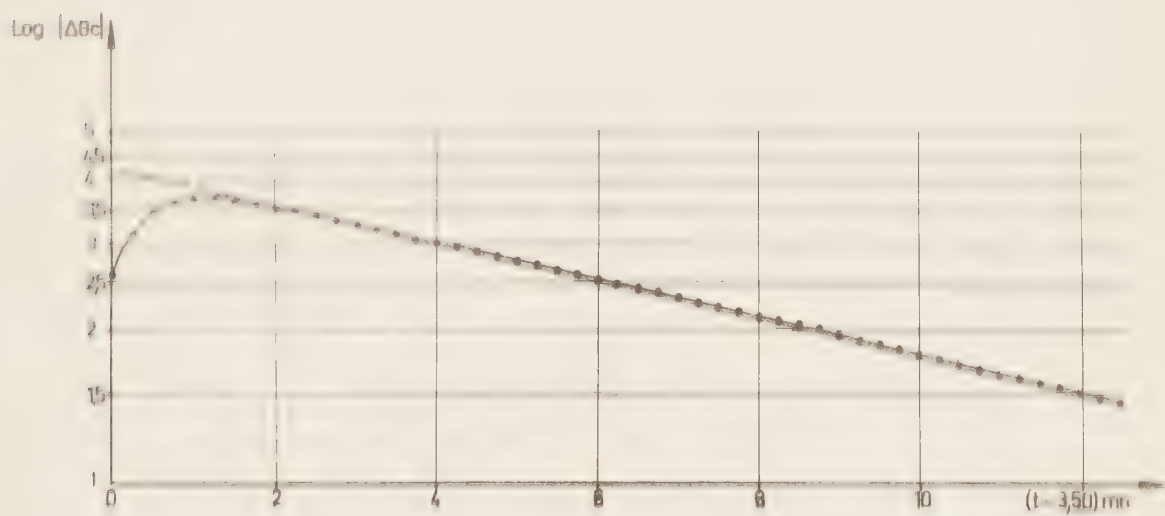


FIGURE 13

Transformée logarithmique de la courbe de la figure 12.

fonction du temps après l'introduction d'un échantillon de tungstène froid dans le bain.

La figure 13 représente la même expérience en coordonnées semi-logarithmiques. Il apparaît clairement que le retour à l'équilibre thermique, observé sur une durée de l'ordre de quinze minutes, se fait suivant une loi exponentielle du temps c'est-à-dire que les pertes calorifiques $\underline{P}$ entre le creuset $\underline{C}$ et l'enceinte $\underline{E}$, suivent la loi de Newton :

$$(I-7) \quad dP = k(\theta'_C - \theta'_E)_t dt = k (\Delta\theta_C)_o^t dt$$

$\underline{k}$ étant un coefficient constant de transmission de chaleur.

En l'absence d'autres phénomènes thermiques dans le creuset, les pertes correspondent à une variation de température.

$$(I-8) \quad d\theta_C = d(\Delta\theta_C)_o^t = - \frac{dP}{C}$$

$\underline{C}$ est la capacité calorifique du creuset et de ses accessoires. Des relations (7) et (8) on déduit :

$$(I-9) \quad (\Delta\theta_C)_o^t = (\Delta\theta_C)_o^{t_0} \exp. \left[- \frac{k}{C} (t - t_0) \right]$$

La droite expérimentale de la figure 13 représente la relation (I-9). Sa pente est donc égale à $\left(- \frac{k}{C} \right)$. C'est ainsi que l'on mesure ce coefficient de perte.

Soit alors à mesurer la chaleur intégrale entre l'instant 0 et l'instant t, d'un phénomène de débit calorifique $Q(t)$. La variation de température du creuset est telle que :

$$(I-10) \quad C d\theta_C = Q(t) - k (\theta'_C - \theta'_E) dt$$

ou encore, compte tenu des relations (I-4) et (I-7)

$$Q(t) dt = C d(\Delta\theta_C)_o^t + k(\Delta\theta_C)_o^t dt$$

et en intégrant :

$$(I-11) \quad \int_0^t Q(t) dt = C(\Delta\theta_C)_o^t + k \int_0^t (\Delta\theta_C)_o^t dt$$

La variation de température corrigée du creuset, c'est-à-dire la variation que donnerait, pour le même phénomène thermique, un calorimètre de même capacité calorifique strictement adiabatique est :

$$(I-12) \quad (\Delta \theta_C)_0^t = \int_0^t \frac{Q(t)}{C} dt = (\Delta \theta_C)_0^t + \frac{k}{C} \int_0^t (\Delta \theta_C)_0^t dt$$

C'est cette relation (I-12) qui est effectivement utilisée pour dépouiller les mesures. C'est la formule de Regnault.

Appliquons la relation (I-12) au dépouillement de l'expérience représentée sur les figures 12 et 13. La pente de la droite de la figure 13 est $-0,0845 \text{ mn}^{-1}$. Le tableau I-1 donne les valeurs de $(\Delta \theta_C)_0^t$ minute par minute.

TABLEAU I-1

Temps (mn.)	$-(\Delta \theta_C)_0^t$ Indications en 10^{-2} mV	$-\int_0^t (\Delta \theta_C)_0^t dt$ Indications en 10^{-2} mV.mn	$-\frac{k}{C} \int_0^t (\Delta \theta_C)_0^t dt$ Indications en 10^{-2} mV	$-(\Delta \theta_C)_0^t$ Indications corrigées en 10^{-2} mV	$-(\Delta \theta_C)_0^t$ Indications corrigées en $^{\circ}\text{C}$
3,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
4,0	3,47	1,92	0,16	3,63	0,453
5,0	3,64	5,50	0,46	4,10	0,512
6,0	3,40	9,20	0,78	4,18	0,522
7,0	3,13	12,35	1,04	4,17	0,521
8,0	2,88	15,30	1,29	4,17	0,521
9,0	2,64	18,20	1,54	4,18	0,522
10,0	2,42	20,60	1,74	4,16	0,520
11,0	2,23	22,82	1,93	4,16	0,520
12,0	2,05	25,05	2,12	4,17	0,521
13,0	1,88	27,05	2,28	4,16	0,520
14,0	1,72	28,95	2,45	4,17	0,521
15,0	1,58	30,70	2,59	4,17	0,521
16,0	1,44	32,15	2,73	4,17	0,521
17,0	1,31	33,60	2,84	4,15	0,519
18,0	1,18	34,85	2,95	4,13	0,516

Les valeurs de l'intégrale de correction (colonne 3), ont été mesurées au planimètre. On constate, sur cet exemple, que le calorimètre est davantage un calorimètre adiabatique qu'un calorimètre à flux de chaleur, comme cela avait été indiqué au paragraphe 1. L'expérience est terminée à partir du temps t_f où la température $(\Delta \theta_c)_0^t$ ne varie plus.

Pour chaque expérience, nous traçons la droite de retour à l'équilibre thermique en coordonnées semi-logarithmiques pendant l'intervalle de temps de 4 minutes qui suit la fin présumée (temps t_f) du phénomène thermique. Nous nous assurons que le phénomène à étudier est effectivement terminé au temps t_f , en vérifiant qu'immédiatement après, tous les points sont alignés. Nous mesurons la pente $(-k/C)$ de cette droite qui varie de $\pm 10\%$ d'une expérience à l'autre. Enfin nous mesurons au planimètre $\int_0^{t_f} (\theta_c)_0^t dt$

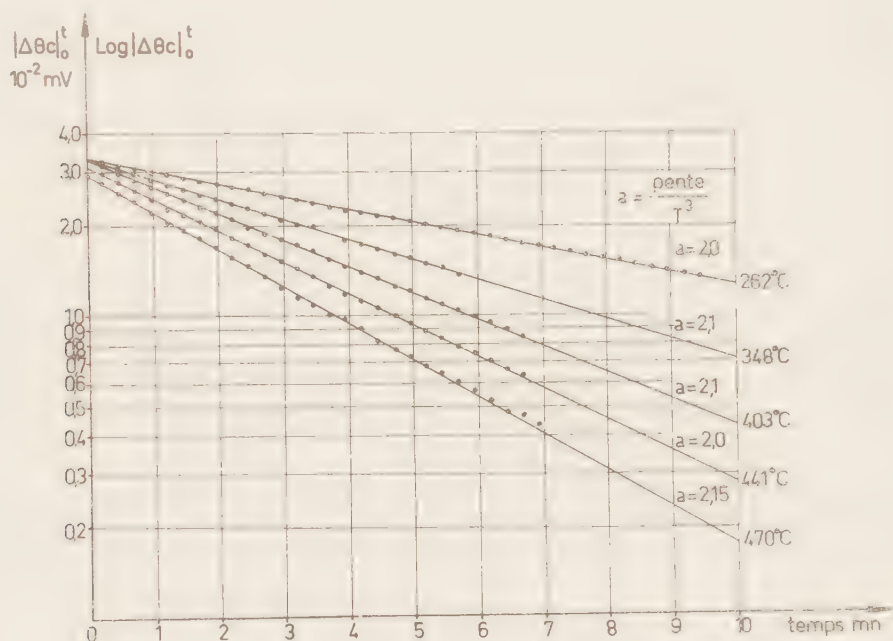


FIGURE 14

Influence de la température de l'enceinte E sur le coefficient de transmission de chaleur entre le creuset et l'enceinte ; il varie comme T_E^3 conformément à la loi de Stéfán (creuset en acier inoxydable).

I-4.1.2. Signification physique du coefficient k - Equation vraie du calorimètre

La nature des échanges thermiques entre le creuset C et l'encein-

te E est principalement radiative. La figure 14 représente, en coordonnées semi-logarithmiques, 5 retours à l'équilibre thermique du même creuset en acier inoxydable, à cinq températures différentes. Si les échanges thermiques se font par rayonnement, la chaleur cédée par le creuset doit être, d'après la loi de Stefan, proportionnelle à $T_C^4 - T_E^4$. T_C et T_E sont les températures absolues du creuset C et de l'enceinte E. Comme elles sont très voisines, on peut écrire :

$$(I-13) \quad T_C^4 - T_E^4 = 4T_E^3 (\theta_C' - \theta_E')$$

Le coefficient k de la loi de Newton (relation 7), doit donc varier comme T_E^3 . C'est ce que montre la figure 14. En fait, nous avons déjà signalé au paragraphe 4.1.1 que le coefficient k/C varie de $\pm 10\%$ environ autour d'une valeur moyenne. Il est possible que ces variations proviennent d'un résidu de convection dû aux gaz résiduels et, peut être aussi, de la conduction par le support du creuset et par la tige de l'agitateur.

Equation vraie du calorimètre

Au paragraphe I-4.1.1. nous avons considéré θ_E et θ_C comme des températures indépendantes de la position des thermocouples dans le bloc de cuivre constituant l'enceinte E du calorimètre ou dans le creuset C. Nous abandonnons ici cette approximation qui ne tient pas compte des gradients thermiques que l'on observe aussi bien dans l'enceinte que dans le creuset.

Lorsque l'enceinte a atteint son régime d'équilibre, elle rayonne vers le creuset un flux de chaleur constant Φ . Entre les instants t et $t + dt$, le creuset rayonne vers elle une quantité de chaleur :

$$dR = \left\{ \iint_S a(M) T_t^4(M) dS \right\} dt$$

S désignant la surface externe du creuset, $T_t(M)$ la température absolue, à l'instant t de l'élément de surface dS entourant M et $a(M)$ le coefficient de rayonnement de cet élément.

Mais, au début de l'expérience, la température du creuset est indépendante du temps. Le flux est égal au flux reçu :

$$\Phi = \iint_S a(M) T_o^4(M) dS$$

Les pertes dP s'écrivent donc

$$(I-14) \quad dP = \left\{ \iint_S a(M) (T_t^4(M) - T_o^4(M)) dS \right\} dt$$

On ne peut retrouver la loi de Regnault à laquelle satisfait l'expérience qu'en faisant une hypothèse supplémentaire que nous appelons "hypothèse d'équivariation" : la quantité $(\Delta\theta_C)_o^t$ donnée par la relation (I-4) représente la variation de température en n'importe quel point du creuset. Cette hypothèse n'implique nullement que la température du creuset soit uniforme.

La relation (I-14) s'écrit alors :

$$(I-15) \quad dP = 4(\Delta\theta_C)_o^t \left\{ \iint_S a(M) T_o^3(M) dS \right\} dt$$

On retrouve, dans (I-15), la forme de la relation de Newton (I-7) avec (I-16)

$$k = 4 \iint_S a(M) T_o^3(M) dS$$

En fait, les variations de $T_o(M)$ sont négligeables devant T_E (elles ne le sont évidemment pas devant $\Delta\theta_C$) et l'intégrale (I-16) est pratiquement égale à :

$$(I-17) \quad k = 4 T_E^3 \iint_S a(M) dS = A T_E^3$$

où A est un coefficient qui ne dépend que de la géométrie et de l'état de surface du creuset. On retrouve ici la relation (I-13) établie dans le cadre de la théorie simplifiée.

Validité de l'hypothèse d'équivariation

Le microcalorimètre de Calvet (8) comprend jusqu'à 800 soudures de thermocouples réparties uniformément sur toute la surface du creuset. La propriété d'équivariation ne peut pas être satisfaite dans ce type de calorimètre. Nous avons vérifié sa validité dans le cas de notre calorimètre en montrant que l'équation (I-12) donc l'équation (I-15) sont en parfait accord avec les observations expérimentales. Toutefois, nous avons observé, dans des circonstances un peu exceptionnelles

il est vrai, des écarts notables à cette loi.

a - En cas de panne de l'agitateur

Le retour à l'équilibre thermique n'obéit plus à une loi exponentielle du temps. Les mesures ne sont plus fidèles.

b - Avec un creuset ayant des parois épaisses

Lors de notre premier essai d'un creuset de molybdène, nous avons adopté, par crainte de la fragilité de ce métal, une épaisseur de 2 mm pour ses parois. Les mesures obtenues, dans ces conditions, n'étaient pas fidèles et les coefficients de perte mesurés variaient beaucoup d'une expérience à l'autre. En réduisant à 1 mm l'épaisseur des parois, nous sommes revenus aux conditions d'application de la relation (I-12).

CONCLUSION

Les variations de température en deux points du creuset sont, dans les conditions normales de fonctionnement, pratiquement égales et simultanées. La théorie simplifiée du paragraphe 4.1.1 s'applique comme si les températures du creuset C et de l'enceinte E étaient parfaitement uniformes. Cette propriété est liée au fait que le processus de transfert est essentiellement radiatif. Nous pensons, d'autre part, que c'est grâce à l'agitation mécanique du bain d'étain que sont rendues uniformes les variations de température du creuset dont les parois sont minces.

I.4.1.3. Intérêt du montage à deux thermocouples en opposition. Stabilité dynamique de la différence de température entre le creuset et l'enceinte lors d'une dérive linéaire de la température de l'enceinte.

On observe expérimentalement que lorsque θ_E dérive lentement au cours du temps ($\theta_C - \theta_E$) se stabilise à une valeur constante et que l'on obtient, en période de dérive, des résultats identiques à ceux que l'on observerait en période de parfaite stabilité de θ_E .

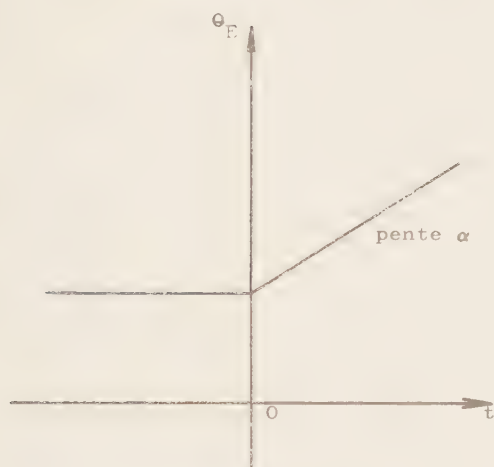
Pour interpréter ces faits expérimentaux, nous nous placerons dans le cadre de la théorie simplifiée du paragraphe 4.1.1 qui conduit aux mêmes

équations finales que la théorie générale du paragraphe 4.1.2.

Appelons encore $\theta_C(t)$ et $\theta_E(t)$ les mesures brutes, $\theta'_C(t)$ et $\theta'_E(t)$ les mesures corrigées des températures du creuset et de l'enceinte au même instant.

Une dérive régulière et lente de la température de l'enceinte E peut être représentée par une fonction linéaire du temps :

$$(I-18) \quad \theta_E(t) - \theta_E(0) = \alpha t$$



Pour déterminer la constante d'intégration et comprendre son sens physique, nous allons supposer que l'enceinte isotherme E conserve une température constante jusqu'au temps $t = 0$ et que, dès cet instant, la relation (I-18) s'applique.

Dans le cadre de la théorie simplifiée on a, au temps 0 :

$$\theta'_C(0) - \theta'_E(0) = 0$$

Posons $\theta_C(0) - \theta_E(0) = \beta$ comme nous l'avons déjà fait au paragraphe 4.1.1. β est la correction d'étalonnage qui est constante pour de faibles variations de θ_C et θ_E .

$$(I-19) \quad (\theta_C(t) - \theta_E(t)) - (\theta'_C(t) - \theta'_E(t)) = \theta_C(0) - \theta_E(0) = \beta$$

Equation en $\theta_C(t) - \theta_E(t)$

$$(I-20) \quad \text{Posons} \quad y = \theta_C(t) - \theta_E(t)$$

En l'absence de phénomène thermique développé à l'intérieur du creuset, les variations de θ_C dues uniquement aux pertes, sont données par la relation de Newton (I-7). On a donc :

$$- d\theta_C(t) = \frac{k}{C} (\theta'_C(t) - \theta'_E(t)) dt$$

soit

$$(I-21) \quad - d\theta_C(t) = \frac{k}{C}(y(t) - \beta dt)$$

En différentiant (I-20), compte tenu de (I-18) il vient :

$$d\theta_C = dy + \alpha dt$$

Portons cette valeur dans (I-21)

$$(I-22) \quad \boxed{\frac{dy}{dt} + \frac{k}{C} y = -\alpha + \frac{k}{C} \beta \text{ avec } y(0) = \beta}$$

En intégrant on trouve

$$y = \theta_C(t) - \theta_E(t) = \beta - \frac{C\alpha}{k} \left(1 - \exp\left(-\frac{k}{C}t\right)\right)$$

ou encore

$$\theta'_C(t) - \theta'_E(t) = -\frac{C\alpha}{k} \left(1 - \exp\left(-\frac{k}{C}t\right)\right)$$

Interprétation du résultat

La différence entre les températures corrigées du creuset et de l'enceinte qui est nulle en l'absence de dérive (temps 0), tend vers une valeur constante, proportionnelle à la vitesse de dérive, selon une loi exponentielle dont la constante de temps, C/k , est la même que celle du retour à l'équilibre thermique du creuset, dans l'hypothèse d'une stabilité parfaite de θ_E . Lorsqu'il s'est écoulé un temps de l'ordre de 2 à 3 constantes de temps depuis le début de la dérive, $\theta_C - \theta_E$ se stabilise à la valeur :

$$(I-23) \quad \beta' = \beta - \frac{C\alpha}{k}$$

Nous appellerons β' constante d'équilibre dynamique du calorimètre, pour une dérive de vitesse α .

Equation en $(\Delta\theta_C)_0^t$ lors d'une dérive permanente

Rappelons que $\Delta\theta_C$ est donné par la relation

$$(I-4) \quad (\Delta\theta_C)_0^t = (\theta_C(t) - \theta_E(t)) - (\theta_C(0) - \theta_E(0))$$

Si θ_E n'est pas constante, $(\Delta\theta_C)_0^t$ ne représente plus la variation de la température du creuset entre l'instant 0 et l'instant t. Nous allons montrer que la relation (I-12) est encore valable.

Supposons pour cela qu'au nouveau temps 0, où débute l'expérience, le calorimètre ait atteint sa constante d'équilibre dynamique.

On a, d'après (I-23)

$$\theta_C(0) - \theta_E(0) = \theta' = \beta - \frac{C\alpha}{k}$$

Appelons $Q(t)$ le débit calorifique du phénomène thermique à étudier. L'équation de la température du creuset est toujours donnée par la relation (I-10)

soit :

$$Cd\theta_C = [Q(t) - k(\theta'_C - \theta'_E)]dt$$

compte tenu de (I-19):

$$(I-24) \quad Cd\theta_C = Q(t)dt - k(\theta'_C(t) - \theta'_E(t))dt + k\beta dt$$

Différentions (I-4) en tenant compte de (I-18)

$$d\theta_C = d(\Delta\theta_C)_0^t + \alpha dt \text{ et portons dans (I-24)}$$

$$Q(t) dt = Cd(\Delta\theta_C)_0^t + k(\Delta\theta_C)_0^t dt$$

soit, en intégrant :

$$(I-25) \quad \int_0^t Q(t) dt = C(\Delta\theta_C)_0^t + k \int_0^t (\Delta\theta_C)_0^t dt$$

La relation (I-25) est identique à la relation (I-11). La chaleur intégrale du phénomène thermique est donnée par la relation (I-11) que θ_E soit une constante ou qu'elle soit une fonction linéaire du temps à condition d'attendre, avant de commencer l'expérience, que l'équilibre dynamique du calorimètre soit atteint.

CONCLUSION

Lorsque l'on utilise deux couples en opposition et que l'on s'assure au début de chaque expérience que $(\theta_C - \theta_E)$ est constant, tout se passe comme si θ_E était elle-même rigoureusement constante. La seule formule à utiliser pour le dépouillement de la mesure est donc :

$$(1-1) \quad (\Delta \theta_C)_0^t = (\Delta \theta_C)_0^t + \frac{k}{C} \int_0^t (\Delta \theta_C)_0^t dt$$

Cette formule est indépendante de la vitesse de dérive.

I.4.2. Application à l'étalonnage du calorimètre

Au cours de chaque série de mesures, nous procédons à plusieurs étalonnages de l'ensemble du calorimètre. Nous envoyons, à partir du distributeur froid, soit 0,25 g environ d'étain de pureté 99,999 % soit environ 1 g de tungstène. L'étalonnage au tungstène est la seule de nos expériences qui ne fasse pas intervenir de chaleur latente. La température initiale et la température finale des échantillons sont mesurées avec précision. La figure 15 représente les courbes relatives à ces deux types d'étalonnage. Nous portons en ordonnées $\Delta \theta = -(\Delta \theta_C)_0^t$. Cette convention de signe sera respectée dans toute la suite du présent chapitre.

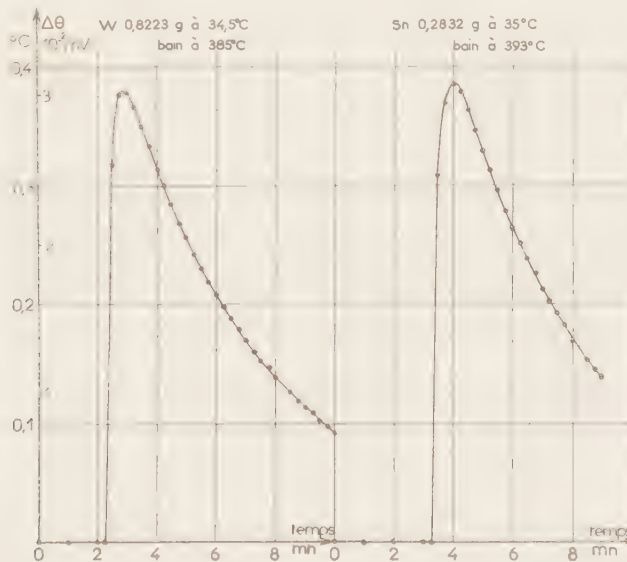


FIGURE 15

Courbes d'étalonnage du calorimètre : W sans chaleur latente ; S_n avec chaleur sensible et chaleur latente.

On observe sur chaque courbe :

- une période précédant l'expérience durant laquelle l'équilibre thermique est maintenu entre le creuset et l'enceinte.
- un refroidissement très rapide du creuset dû uniquement, dans le cas du tungstène, à un transfert de chaleur sensible. Dans le cas de l'étain, le phénomène de fusion, d'ailleurs rapide, se superpose à cet échange.
- après le maximum, un retour vers l'équilibre thermique, retour qui adopte rapidement une allure exponentielle.

L'élévation de température corrigée, exprimée arbitrairement en millivolts, est calculée grâce à la relation (I-12).

Les relations que nous utilisons depuis mai 1966 pour calculer la quantité de chaleur cédée par le bain sont :

$$\text{Etain (I-26)} \quad Q_{Sn} = 28,00 + 5,77 \cdot 10^{-2} (\theta_C - 240) - 5,50 \theta_{DF} \text{ cal/g.}$$

$$\text{Tungstène (I-27)} \quad Q_W = 3,201 \cdot 10^{-2} (\theta_C - \theta_{DF}) + 2,42 \cdot 10^{-6} (\theta_C^2 - \theta_{DF}^2) \text{ cal/g.}$$

où θ_C est la température du creuset et θ_{DF} celle du distributeur froid. Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe 1, on peut prendre indifféremment pour θ_C la température du creuset avant, pendant, ou après l'expérience et d'ailleurs remplacer θ_C par θ_E qui est mesurée par un couple plus accessible que nous étalonnons périodiquement.

Nous avons établi la relation (I-26) à partir des données enthalpiques des tables /3/. La relation (I-27) est tirée des tables /2/. Jusqu'en mai 1966 /4 et 5/, nous utilisions pour l'étain la relation

$$(I-28) \quad Q_{Sn} = 28,53 + 5,81 \cdot 10^{-2} (\theta_C - 240) - 5,35 \cdot 10^{-2} \theta_{DF} - 0,2 \times 10^{-4} \theta_{DF}^2$$

que nous avons établie à partir des valeurs numériques d'étalonnage de bain d'étain par Howlett, Leach, Ticknor et Bever /6/.

A la suite de très nombreuses expériences, nous avons relevé un décalage systématique inférieur à 1,5 % entre les résultats moyens obtenus par les relations (I-27) et (I-28). Cette erreur est à peine supérieure à l'erreur d'indication. Nous avons d'ailleurs attendu d'avoir la confirmation de l'existence de ce décalage par un très grand nombre de mesures, avant de remplacer définitivement la relation (I-28) par la relation (I-26).

La capacité calorifique de l'ensemble du creuset en molybdène, bain d'étain et accessoires, est voisine de 280 cal/mV soit 22,4 cal/°C.

I - 5 Enthalpies de dissolution des métaux purs ; enthalpies latentes de référence des alliages étudiés

La difficulté principale de la calorimétrie de dissolution des métaux réside dans la lenteur de la dissolution de certains métaux ou alliages. L'expérience décrite au paragraphe I-4.1.1. est assez représentative du fonctionnement moyen du calorimètre. Si la durée totale de l'expérience excédait un quart d'heure, l'équation (I-12) ne serait pas strictement satisfaite par suite d'une variation de la vitesse de dérive α . Or, nous avons vu au paragraphe I-4.1.3. qu'il faut une durée de 2 à 3 constantes de temps soit de 20 à 30 minutes pour atteindre l'équilibre dynamique. Après une seconde expérience et un nouveau retour à l'équilibre, d'une durée totale de 20 à 30 minutes, on ne retrouve pas, en général, la constante dynamique de départ. Pour être précise, une expérience calorimétrique ne doit guère dépasser 15 minutes y compris les périodes d'observation précédant et suivant le phénomène thermique. Si l'on réserve 4 à 5 minutes pour s'assurer que l'équilibre dynamique est atteint puis, après la dissolution, 4 à 5 minutes pour mesurer le coefficient de perte, il reste seulement 5 à 7 minutes pour la dissolution proprement dite. Il faut trouver pour chaque métal des conditions expérimentales permettant une dissolution rapide et totale.

I.5.1 Enthalpie de dissolution de l'or

Nous disposons d'or spectrographiquement pur sous forme d'éponge métallique. Cet état de division convient parfaitement aux expériences de dissolution. La figure 16 montre que la dissolution d'un échantillon de 0,2 g d'or est en fait, pratiquement instantanée. Dans cette expérience, on a utilisé le distributeur chaud "sans chaleur sensible" DC₁. On mesure directement l'enthalpie latente de référence de l'or : Tableau I-2

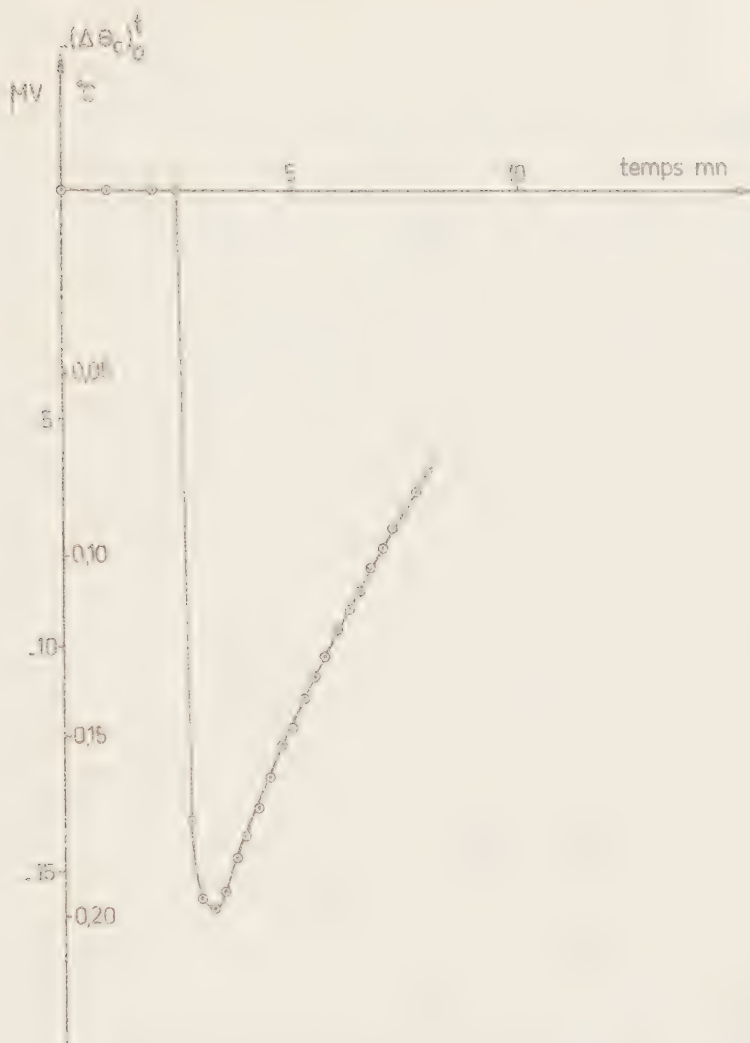


FIGURE 16

Mesure de l'enthalpie latente de dissolution de 0,1900 g d'or. Température de l'enceinte 360°C. La dissolution est exothermique.

TABLEAU I-2

$\theta^\circ\text{C}$	416	400	390,5	373,5	344,5	257,5
Au(sol.) $\longrightarrow$ Au dans Sn(liq.)	- 5175	- 5170	- 5220	- 5250	- 5460	- 5760
($x_{\text{Sn}} \approx 1$)				- 5330	- 5375	- 5830
$(\Delta H_{\text{Au}})_0$					- 5400	
cal/atome g.						

Ces résultats sont portés sur la figure 20 et lissés linéairement. Les données de la même grandeur relevées dans les tables /3/ sont portées, à titre de comparaison, sur la figure 9. Nous ne les avons évidemment pas utilisées dans le lissage des courbes. On observe une excellente concordance.

I.5.2 Enthalpie de dissolution du cuivre

L'étain mouille mal le cuivre et ses alliages. Il en résulte une dissolution lente et souvent incomplète. Pour contourner cette difficulté, nous avons cherché un agent tensio-actif agissant en très faible quantité. Des essais sous vide, en éprouvettes transparentes nous ont montré que tous les chlorures métalliques essayés, ont, même s'ils restent solides, une nette action tensio-active. Dans le souci de ne pas polluer le bain, nous avons choisi le chlorure stanneux qui est à la fois un agent mouillant et un agent de protection contre l'oxydation. Quelques petits cristaux de chlorure hydraté $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés au bain d'étain lors du chargement du calorimètre. Ce sel fond dès 40°C et distille en se décomposant avant la fusion de l'étain. Il reste, sur le bain, des traces d'un résidu composé vraisemblablement d'oxychlorure stanneux. Le chlorure stanneux tend à se condenser dans les régions froides de l'appareil, notamment dans les coudes des conduits en "pyrex" qui amènent les échantillons au bain. Pour éviter cet important dépôt, il est nécessaire que ces canaux soient obturés pendant la période de distillation qui précède la fusion de l'étain. Pour cela nous, obturons les extrémités chaudes des deux conduits avec des capsules d'étain pur d'une masse voisine de 0,1 g. Ces capsules fondent à 232° et tombent dans le bain d'étain. Les distributeurs chauds sont également protégés d'un éventuel dépôt par des bouchons en cuivre placés sur chaque orifice supérieur du barillet. Un échantillon de cuivre ou d'alliage qui a subi, durant une semaine, un maintien à 400°C dans l'un ou l'autre des deux distributeurs chauds, sort parfaitement propre et exempt d'oxyde.

La figure 17 présente la dissolution endothermique de deux échantillons de cuivre, avec ou sans chlorure stanneux. En présence de l'agent mouillant, le cuivre se dissout rapidement mais cependant pas aussi vite que les éponges d'or. Les échantillons de cuivre sont des rubans laminés de 1/10 de mm d'épaisseur, d'une masse comprise entre 0,2 et 0,4 g. Ils sont placés dans le distributeur chaud "sans chaleur sensible" DC_1 . On obtient donc directement la chaleur latente de fusion du cuivre : Tableau I-3

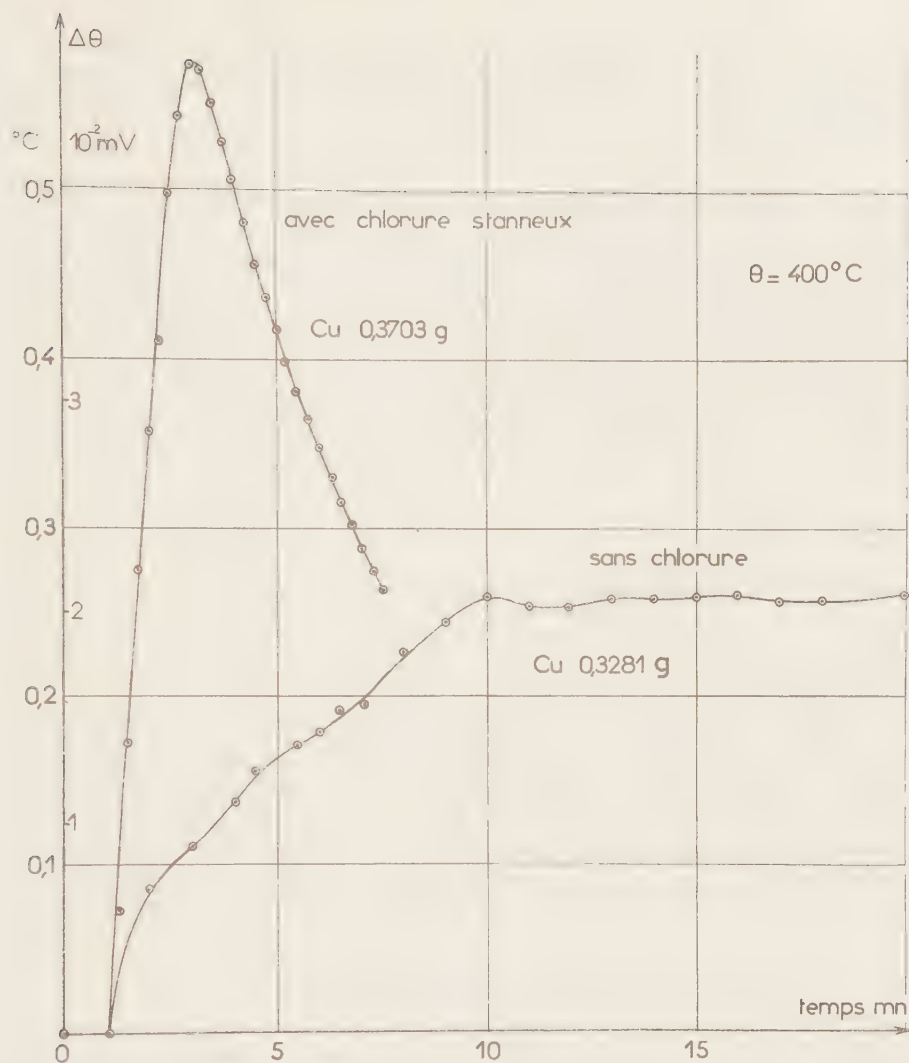


FIGURE 17

Influence du chlorure stanneux sur la vitesse de dissolution du cuivre. La dissolution est endothermique.

TABLEAU I-3

$\theta^{\circ}\text{C}$	453,5	416,5	399,5	361,5	347,5	286,5
$\text{Cu}(\text{sol.}) \longrightarrow \text{Cu dans Sn}(\text{liq.})$	2950	2860	2655	2480	2445	2265
$(x_{\text{Sn}} \approx 1)$	2940	2760	2640		2500	
$(\Delta H_{\text{Cu}})_{\theta}$ cal/atome g.		2760				

Ces valeurs sont portées sur la figure 20 et lissées linéairement. A titre de comparaison, nous avons représenté, sur la même figure, la

seule valeur qui figure dans les tables /3/. Toutes les expériences calorimétriques décrites plus loin ont été effectuées avec le chlorure stanneux comme agent mouillant.

I.5.3. Enthalpie de dissolution du nickel

Le nickel est très peu soluble dans l'étain aux températures inférieures à 500°C. En outre, lorsqu'il est à l'état massif, sa vitesse de dissolution est pratiquement nulle. Tous les essais que nous avons faits sur rubans laminés ont été infructueux. Après une courte période initiale, la réaction de dissolution se trouve complètement bloquée. Leach et Bever /10/ pensent avoir obtenu, à 350°C, des dissolutions totales de rubans de nickel. Ils donnent pour l'enthalpie de dissolution :

$$(\Delta H_{Ni})_0^{350} = - 7470 \text{ cal/atome g}$$

Nous considérons cette valeur comme entachée d'une erreur par défaut de 2800 cal/mole.

Nous avons utilisé comme échantillon, du nickel ex-carbonyle qui se présente sous la forme de particules dont le diamètre moyen est égal à 1 μ . Nous avons dû chercher un emballage adéquat pour cette poudre. Comme la dissolution du nickel est fortement exothermique, nous avons songé à utiliser une enveloppe dont la dissolution, endothermique, pourrait compenser la chaleur de dissolution du nickel. Nous avons choisi l'étain pur qui présente le double avantage de ne pas polluer le bain et d'avoir une chaleur de fusion parfaitement connue et déjà utilisée dans nos étalonnages.

Nous enrobons environ 50 mg de poudre de nickel-carbonyle dans une capsule en étain à 99,999 % pesant près de 150 mg. L'échantillon est pris, initialement, à la température ambiante. La figure 18 montre qu'on obtient ainsi une compensation approximative. Suivant les échantillons, nous observons en fin de dissolution de faibles valeurs de $(\Delta \theta_C)_0^t$ tantôt positives et tantôt négatives. Nous avons obtenu les résultats du tableau I-4

TABEAU I-4

$\theta^\circ C$	350	392,5	
$Ni(sol.) \longrightarrow Ni \text{ dans } Sn(liq.)$	- 11590	- 12730	- 11440
	- 11360	- 12270	- 11740
$(x_{Sn} \simeq 1)$	- 12440 $\sigma = 650$	- 13200 $\sigma = 360$	- 12150 $\sigma = 310$
$(\Delta H_{Ni})_\theta$	- 12750	- 12430	- 11770
cal/atome g.	- 11530	- 12750	- 12180

Nous avons également porté dans le tableau I-4 les écarts types σ relatifs à la population de mesures, calculés dans l'hypothèse d'une répartition Gaussienne. Cette hypothèse paraît justifiée pour les températures de 392,5 et 470°C mais semble devoir être rejetée pour la température de 350°C. Nous interprétons ce fait en admettant que les dissolutions à 350°C sont un peu incomplètes et que les résultats sont entachés d'erreurs systématiques par défaut. On peut d'ailleurs s'attendre à ce que l'enthalpie de dissolution du nickel dans l'étain varie, en fonction de la température, dans le même sens que celle du cuivre ou de l'or ce qui est en accord avec l'idée de résultats par défaut.

Nous retenons donc les résultats suivants .

$$(\Delta H_{Ni})_{392,5}^{392,5} = 12680 \pm 320 \text{ cal/atome g}$$

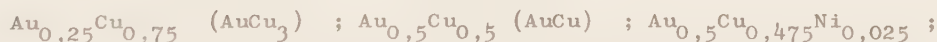
$$(\Delta H_{Ni})_{470}^{470} = 11850 \pm 270 \text{ cal/atome g}$$

A 350°C, la valeur la plus juste est très probablement la valeur maximale obtenue, soit - 12750 cal/atome g. L'incertitude est difficile à évaluer.

L'extrapolation linéaire effectuée sur la figure 19 montre que nos mesures sont compatibles avec celles de Day et Hultgren /11/ et celles de Oriani et Murphy /12/ qui opéraient vers 640°C. L'enthalpie de dissolution du nickel dans l'étain croît bien avec la température comme celle de l'or et du cuivre.

I.5.4. Enthalpies latentes de référence des alliages étudiés

La figure 20 donne les enthalpies latentes de référence pour les alliages :



que nous étudions au chapitre II.

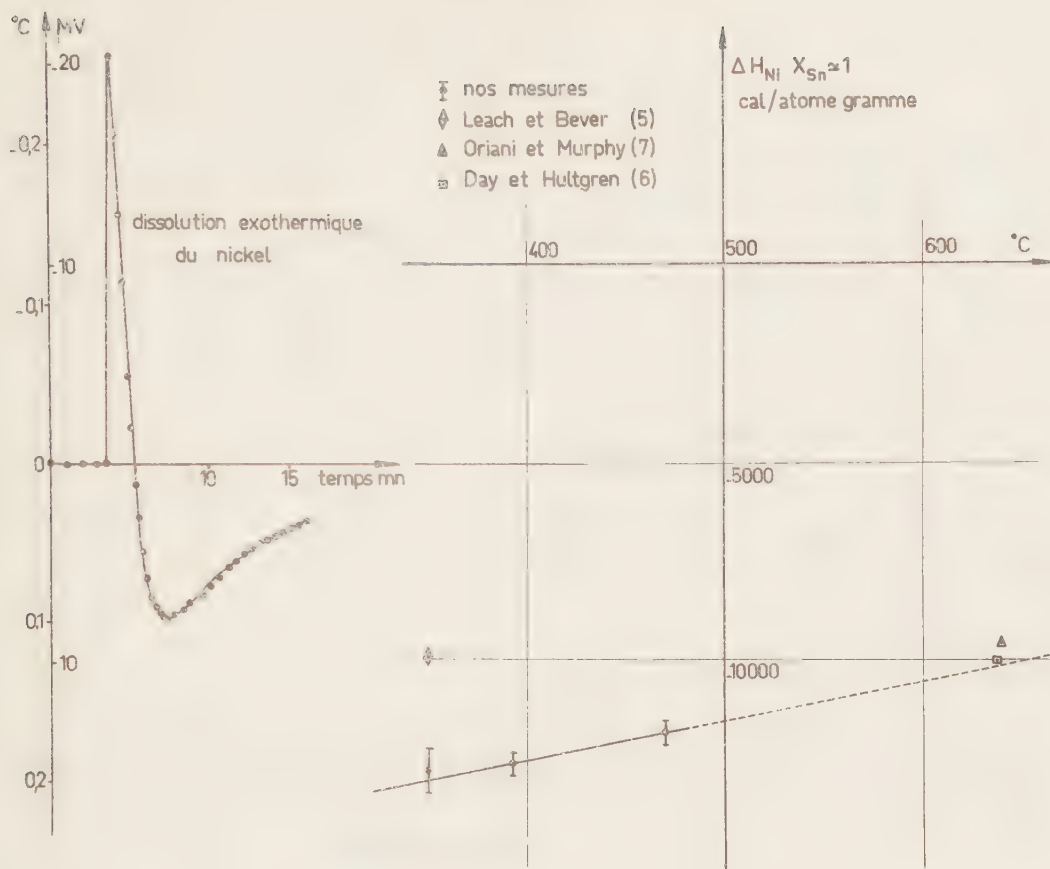


FIGURE 18

Dissolution de 0,0493 g de nickel compensée par la fusion de 0,1561 d'étain pris initialement à 25,1 $^{\circ}\text{C}$. Enceinte à 393,5 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURE 19

Variations avec la température de l'enthalpie latente de dissolution du nickel.

I - 6. Calorimétrie appliquée aux alliages

I.6.1. Préparation des échantillons : élaboration, mise en forme, traitements thermiques

Un mélange d'or à 99,99 %, de cuivre à 99,998 % et de nickel à 99,999 %, correspondant à la composition de l'alliage à élaborer, est fondu au four Chaudron-Garvin dans un creuset d'alumine. Une pompe à palettes laisse subsister à l'intérieur du four une très faible pression d'atmosphère réductrice d'oxyde de carbone qui provient du dégazage de la résistance en graphite. La température maximale atteinte au cours de la fusion, est voisine de 1200 $^{\circ}\text{C}$. Après refroidissement, l'échantillon est pesé. On observe une très petite perte en masse

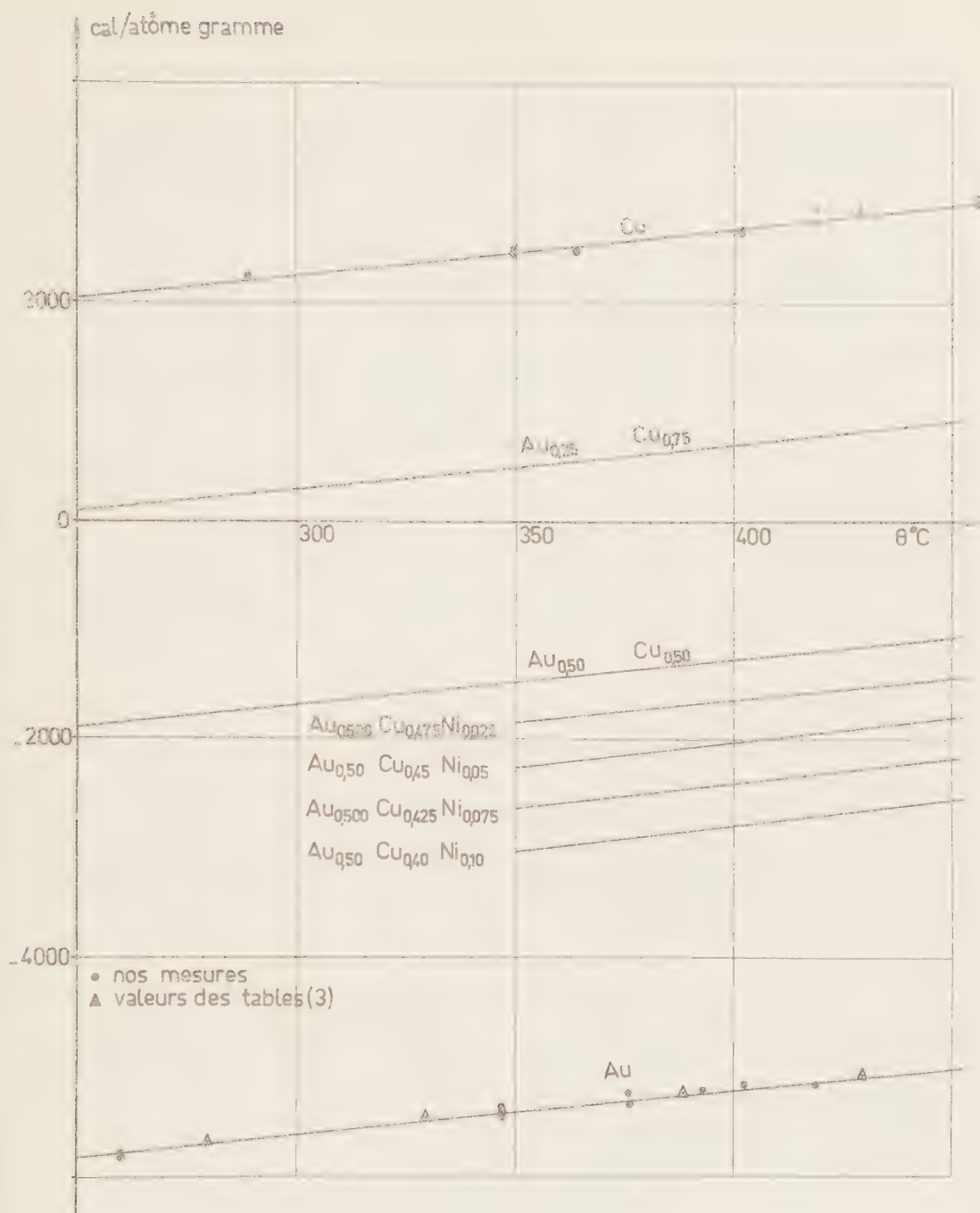


FIGURE 20

Variations avec la température des enthalpies latentes de dissolution des métaux purs or et cuivre et des enthalpies latentes de référence des différents alliages étudiés.

qui s'est révélée assez reproductible. Elle est, en valeur relative, de l'ordre de 0,02 %. Ce contrôle est destiné à vérifier que l'échantillon fondu a bien la composition initialement choisie.

Nous avons également pratiqué un contrôle cristallographique du paramètre cristallin de certains échantillons de l'alliage AuCu_3 . Nous trouvons, à l'état désordonné, par comparaison avec le paramètre du chlorure de sodium anhydre $a = 3,749_1 \text{ \AA}$, ce qui correspond à l'alliage exactement stoechiométrique avec une incertitude inférieure à $\pm 0,1$ atome pour cent.

Le lingotin est ensuite homogénéisé pendant 120 heures à une température supérieure à 700°C .

La dissolution dans l'étain, des alliages or-cuivre ou or-cuivre-nickel, de teneur en or inférieure ou égale à 50 atomes %, pose sensiblement les mêmes problèmes que la dissolution du cuivre pur (paragraphe I.5.2.). Il est donc nécessaire de laminier les échantillons jusqu'à une épaisseur de 1/10 de mm.

Les lingotins des premières fusions d'alliage AuCu_3 ont été recuits sous vide dans un four horizontal et refroidis lentement dans le tube laboratoire. L'alliage ordonné ainsi obtenu se prête bien au laminage à froid. Il n'en va pas de même pour les alliages de type AuCu dont la mise en forme à froid à l'état ordonné est strictement impossible. Il convient donc de les tremper à l'eau à partir d'une température supérieure à la température critique. Nous avons utilisé les fours verticaux en atmosphère d'hydrogène de M. Gantois /13/ qui nous ont permis de réaliser, dans le même four, un maintien isotherme d'homogénéisation et une trempe à l'eau.

Après laminage, on procède à des recuits successifs. Le premier est un recuit de détente et d'homogénéisation. Les suivants sont des recuits de mise en ordre. Le tableau suivant schématise ces opérations :

- 2 jours vers 400°C (en phase désordonnée)
- + 5 jours 20°C en dessous de la température critique
- + 10 jours vers 300°C
- + 20 jours vers 200°C
- + 30 à 60 jours vers 150°C

Le dernier recuit doit être effectué à une température inférieure à la température de l'expérience.

M. Gantois /13/ a montré que ces traitements thermiques conduisent très sensiblement au degré d'ordre maximal. Les traitements de longue durée à basse température ne sont pratiqués que sur les quelques échantillons que nous destinons à la mesure de l'enthalpie de l'état parfaitement ordonné.

Les ampoules contenant les échantillons sont refroidies à l'air. Les rubans métalliques sont découpés en plusieurs morceaux de 0,3 g qui serviront chacun à une mesure. Lorsque cela est possible, le morceau de ruban, enroulé en spirale, est placé dans l'orifice du distributeur chaud. Les alliages fortement ordonnés, notamment les alliages au nickel, sont si fragiles qu'ils cassent au moindre effort. Dans ce cas, on remplace la spirale par un certain nombre de petits morceaux. Cette façon d'opérer entraîne parfois des incidents tels que le coincement de deux morceaux dans le conduit d'amenée ou le blocage du barillet par une parcelle de métal. Le distributeur est ensuite amené, en température croissante, jusqu'à la température choisie pour l'expérience (figure 8).

I.6.2. Les dissolutions sans chaleur sensible

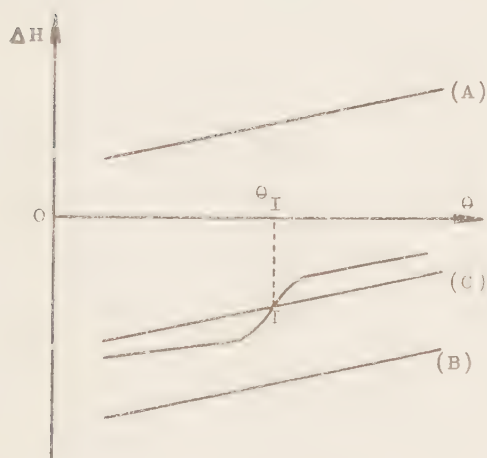


FIGURE 21

La figure 21 permet de classer les divers cas que nous avons rencontrés. Elle représente les positions relatives possibles de l'enthalpie de formation (courbe ΔH_F) et de l'enthalpie latente de référence (courbes ΔH_R) dans les cas A, B et C. D'après la relation (I-2) l'enthalpie latente de dissolution de l'alliage est $(\Delta H)_\theta = (\Delta H_R)_\theta - (\Delta H_F)_\theta$.

La disposition (A) correspond à une enthalpie latente de dissolution positive, c'est-à-dire à une dissolution toujours endothermique. C'est le cas de l'alliage AuCu_3 . La disposition (B) se rencontre en particulier pour l'alliage $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$ dont la dissolution sans chaleur sensible est toujours exothermique.

Les figures 22 et 23 illustrent ces faits expérimentaux. On remarquera les signes opposés des chaleurs latentes de dissolution des deux alliages. La disposition (C) se rencontre, en particulier, dans le cas de l'alliage $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,475}\text{Ni}_{0,025}$. La dissolution, qui est endothermique aux températures inférieures à θ_I , devient exothermique au dessus de cette température. La figure 24 montre qu'il suffit en effet d'augmenter la température de dissolution de quelques degrés pour que change le signe de la chaleur latente de dissolution.

I.6.3. Les dissolutions avec chaleur sensible

C'est sur l'alliage AuCu_3 que nous avons fait les premiers essais /14 - 5/. Nous avons constaté, dans ce cas, que les méthodes avec et sans chaleur sensible conduisent à des résultats identiques aux erreurs d'expériences près. Toutefois, en dessous de 350°C , le nombre de dissolutions incomplètes a tendance à augmenter. Ainsi, bien que nous soyons parvenu à obtenir une dissolution totale dans certaines expériences effectuées en dessous de 300°C , nous n'avons que très rarement, par la suite, opéré à des températures de bain inférieures à 370°C .

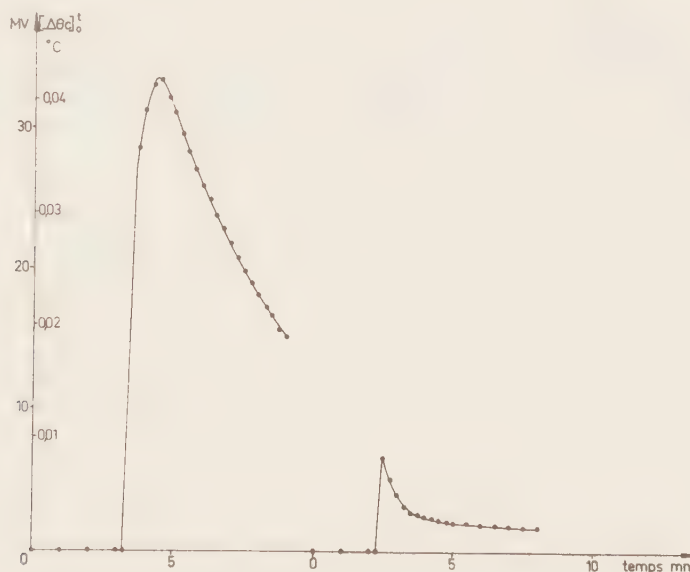


FIGURE 25

Dissolution avec échange de chaleur sensible de deux alliages ayant des enthalpies latentes de référence de signes opposés :

a) - 0,3537 g d'alliage AuCu_3 pris à $285,0^\circ\text{C}$
Enceinte à $394,5^\circ\text{C}$

b) - 0,3091 g d'alliage $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{10}$
pris à $131,8^\circ\text{C}$
Enceinte à $378,4^\circ\text{C}$

Lorsque l'échantillon est pris initialement à une température très inférieure à celle du bain, il reçoit de celui-ci une importante chaleur sensible. Le schéma de la figure 21 montre que, dans le cas de la disposition A, cette

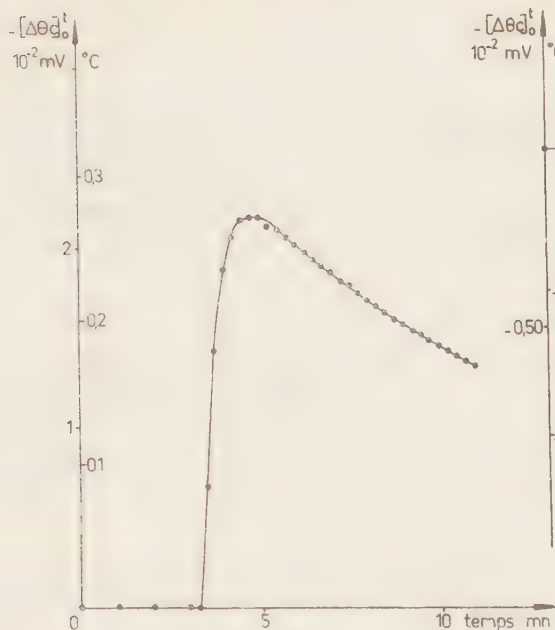


FIGURE 22

Dissolution endothermique de 0,3293 g d'alliage AuCu_3 pris à $389,5^\circ\text{C}$. Température de l'enceinte 390°C .

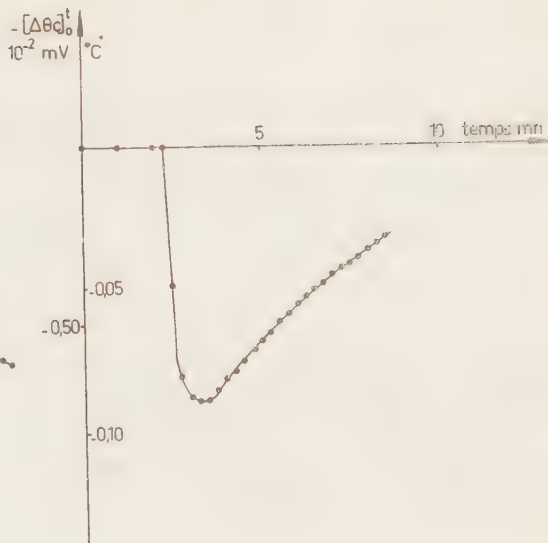


FIGURE 23

Dissolution exothermique de 0,3511 g d'alliage $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{45}\text{Ni}_5$ pris à 399°C . Température de l'enceinte 398°C .

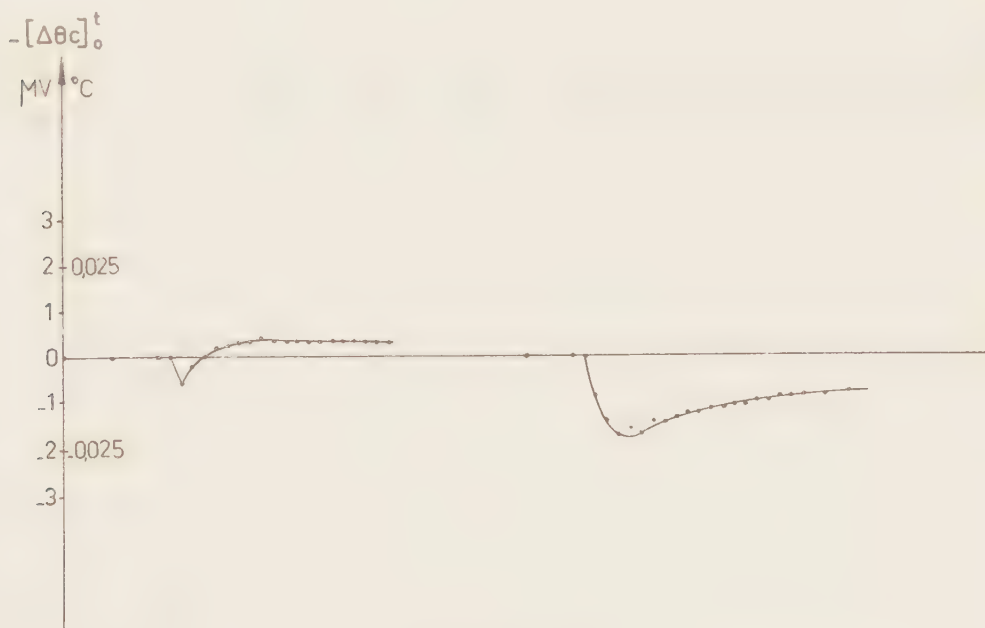


FIGURE 24

Inversion du signe de l'enthalpie de dissolution de l'alliage $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$

a) - 0,3018 g d'alliage pris à $382,0^\circ\text{C}$
Enceinte à $378,1^\circ\text{C}$

b) - 0,3471 g d'alliage pris à $403,2^\circ\text{C}$
Enceinte à $396,1^\circ\text{C}$

chaleur sensible s'ajoute à la chaleur de dissolution et que, l'incertitude absolue sur la mesure augmente. Au contraire, dans le cas B, cette chaleur sensible se retranche à la chaleur de dissolution : il s'établit une compensation qui diminue l'incertitude absolue. La figure 25 représente ces propriétés pour les alliages AuCu_3 du type A et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}$ du type B.

L'échantillon AuCu_3 est pris initialement à une température inférieure de 110°C à la température du bain. L'abaissement de température du creuset, dû à l'échange de chaleur sensible, est accentué par la dissolution endothermique. L'échantillon $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}$ est pris initialement à une température inférieure de 246°C à la température du bain. L'abaissement initial de température du creuset est immédiatement freiné et compensé par la dissolution de l'échantillon.

Ces remarques expérimentales permettent de comprendre dans quelles conditions de précision nous avons pu :

- a - mesurer, avec une incertitude absolue inférieure à 50 cal/at g l'enthalpie de formation de l'alliage désordonné $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$ trempé à l'eau et pris initialement à la température ambiante.
(voir paragraphe II.1.2.)
- b - tracer la courbe d'enthalpie minimale (pour le degré d'ordre maximal) des alliages ternaires $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ ($x \leq 10$)
(voir paragraphe II.3.1.1.)

CHAPITRE II

Etude thermodynamique des phases ordonnées I et de la transition I $\rightarrow$ α désord.
dans les alliages de types AuCu₃ et AuCu

	<u>Page</u>
II-0 <u>Rappel de quelques résultats antérieurs et notamment des résultats</u> <u>cristallographiques de M. Gantois</u>	51
II-1 <u>Résultats des mesures calorimétriques</u>	52
II-1.1 <u>Mesures effectuées sur des alliages ayant atteint</u> <u>leur degré d'ordre d'équilibre</u>	52
II-1.2 <u>Mesures sur des alliages hors d'équilibre</u>	60
II-2 <u>Recherche de critères "analytiques" permettant la confrontation entre</u> <u>la théorie et l'expérience</u>	61
II-2.1 <u>Forme première de la théorie de Gorsky, Bragg et</u> <u>Williams</u>	62
II-2.2 <u>Hypothèse des liaisons localisées de Bethe ;</u> <u>énergie de configuration dans la deuxième forme</u> <u>de la théorie de Bragg et Williams ; signification</u> <u>physique de l'hypothèse $v = v_0 S$</u>	66
II-2.2.1 Définition des énergies de liaison de Bethe	66
II-2.2.2 Hypothèse énergétique commune à toutes les théories statistiques des transfor- mations d'ordre.	66
II-2.2.3 Hypothèse du désordre parfait d'occupa- tion des sites des sous réseaux dans la théorie de Gorsky, Bragg et Williams	67
II-2.2.4 Calcul de l'énergie interne de formation d'un alliage binaire dans une théorie de type Gorsky, Bragg et Williams	67
II-2.3 <u>Comportement de l'entropie Ψ dans les différentes</u> <u>théories des transformations ordre-désordre</u>	70
II-2.3.1 Entropie de configuration	70
II-2.3.2 "Hypothèse entropique"	73

II-2.4	<u>Critères de comparaison entre la théorie et l'expérience</u>	73
II-2.4.1	Caractère "global" commun aux théories statistiques autres que celle de Bragg et Williams	73
II-2.4.2	Dangers des critères "aux bornes"	74
II-3	<u>Comparaison des résultats expérimentaux énergétiques et cristallographiques</u>	75
II-3.1	<u>Comportement énergétique des alliages</u>	75
II-3.1.1	Comportement, en phase unique ordonnée I des alliages $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}(\text{AuCu}_3)$ et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}(1-x)\text{Ni}_{0,50x}$	75
II-3.1.2	Discontinuité de ΔE au cours de la transition $(I) \longrightarrow (\alpha)$	81
II-3.1.3	Cas du binaire AuCu	84
II-3.2	<u>Comportement entropique des alliages</u>	84
II-3.2.1	Signification de l'intégrale $\int_{T_1}^T 2 \frac{d\Delta H_F}{T}$	84
II-3.2.2	Calcul numérique de l'intégrale $\int_{T_1}^T 2 \frac{d\Delta H_F}{T}$	87
II-3.2.3	Comportement entropique des alliages en phase unique I	88
II-3.2.4	Comportement entropique des alliages en phase désordonnée α	90
II-3.2.5	Influence de l'entropie négative de vibration sur les températures de mise en désordre des alliages	93
II-4	<u>Application quantitative de la théorie des fluctuations de phases de Brody-Bartenev à la transition $\text{AuCu}_3 I \longrightarrow \text{AuCu}_3 \alpha$</u>	94
II-4.1	<u>Nouvel exposé de la théorie de Brody-Bartenev</u>	94
II-4.1.1	Possibilité thermodynamique de fluctuations réversibles, autour d'une position moyenne, d'un système en équilibre statistique avec un milieu isotherme et isobare	94
II-4.1.2	Calcul du rapport α de la quantité de phase métastable à la quantité totale de matière.	99
II-4.1.3	Chaleur spécifique de fluctuations	104
II-4.1.4	Enthalpie anormale de fluctuations	105
II-4.2	<u>Application à la transition critique, en températures croissantes, de l'alliage AuCu_3</u>	106
II-4.3	<u>La transition $\text{AuCu}_3 \alpha \longrightarrow \text{AuCu}_3 I$</u>	112

CHAPITRE II

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PHASES ORDONNEES I

ET DE LA TRANSITION $I_{\text{ord.}} \rightleftharpoons \alpha_{\text{dés.}}$

DANS LES ALLIAGES DE TYPES AuCu_3 ET AuCu

II-0 Rappel de quelques résultats antérieurs et notamment des résultats cristallographiques de M. Gantois

L'étude de la transformation $I_{\text{(ordre)}} \rightleftharpoons \alpha_{\text{(désordre à grande distance)}}$ dans l'alliage stoechiométrique AuCu_3 , figure dans le mémoire de thèse de M. Gantois /13/ qui a abordé l'aspect cristallographique de la question. Nous avons pu mener à bien l'étude calorimétrique de cette transformation, puis faire la synthèse des résultats cristallographiques de Gantois et de nos propres résultats en utilisant la théorie de Gorsky, Bragg et Williams /26/ /25/. En donnant à l'aspect "enthalpique" de cette théorie un développement reposant sur l'énergie de liaison, nous sommes parvenu à établir le caractère biphasé de la transformation au voisinage du point critique.

C'est grâce aux travaux de M. Gantois /20 - 21 - 22 - 23/ que nous avons pu étendre l'ensemble de ces considérations à la transition $I \rightleftharpoons \alpha$ d'alliages de type AuCu . Cet auteur a montré en effet que cette transition s'effectue directement dans les alliages ternaires pseudobinaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ qui, en structure ordonnée, dérivent de AuCu par substitution partielle d'atomes de nickel sur les sites β occupés par des atomes de cuivre dans l'alliage stoechiométrique équiatomique AuCu . La teneur limite qui permet d'éviter, à toute température, la formation de la phase complexe AuCuII à antiphases périodiques alignés parallèlement à $[010]$ est à peine supérieure à 2,5 atomes de nickel %. Les idées développées par

Gorsky, Bragg et Williams, nous ont permis encore de relier les données cristallographiques de Gantois à nos propres résultats calorimétriques et d'établir que la transformation est biphasée au voisinage du point critique.

Jehanno /41/ puis Gantois /13/ dans le cas de AuCu, Gantois /42/ dans celui de AuCu₃, ont montré que les alliages rigoureusement stoechiométriques ne se transforment pas à une température parfaitement définie mais dans un intervalle de température de l'ordre de quelques degrés. A une température quelconque appartenant à cet intervalle, l'alliage en équilibre est biphasé : pour AuCu on observe d'une part des mélanges α + II, d'autre part des mélanges II + I ; pour AuCu₃ on observe des mélanges α + I. Les résultats de nos mesures calorimétriques sont en parfait accord avec ces observations. La théorie des fluctuations de phases que Brody /49/ et Bartenev /43 - 44 - 45 - 46 - 47/ ont développée dans le cas de l'équilibre solide $\rightleftharpoons$ liquide, s'applique très bien aux transformations que nous avons étudiées et permet, en particulier, d'expliquer la coexistence, dans un petit intervalle de température, des deux phases intervenant dans la transformation.

II-1 Résultats des mesures calorimétriques

II-1.1 Mesures effectuées sur des alliages ayant atteint leur degré d'ordre d'équilibre

Nos mesures ont porté sur quatre alliages de compositions respectives - Au_{0,25}Cu_{0,75} (AuCu₃) - Au_{0,50}Cu_{0,50} (AuCu) - Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025} - Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05} soit deux alliages binaires et deux alliages ternaires. Ces derniers dérivent de l'alliage stoechiométrique équiatomique AuCu par substitution partielle de nickel au cuivre.

Dans AuCu₃ et dans les deux ternaires, c'est la transition I_{ord.} $\longrightarrow$ α dés. à grande distance qui se manifeste. Nos mesures intéressent tout le domaine de température où la phase I, ordonnée à grande distance, est stable et le domaine, s'étendant depuis la température critique jusqu'à 50°C environ au dessus, dans lequel c'est la phase α désordonnée à grande distance qui est stable. Dans le cas de l'alliage binaire stoechiométrique AuCu, on observe successivement, en température croissante, les transitions II $\longrightarrow$ I et I $\longrightarrow$ α . Nous avons effectué des mesures dans le domaine de la phase II, dans celui de la phase I, puis dans le domaine de la phase α , désordonnée à grande distance, jusqu'à 50°C au dessus du point de transition.

Les résultats de la majeure partie de ces mesures figurent aux tableaux II-1 et II-2 ci-après. C'est l'alliage AuCu_3 qui nous a permis de mettre au point le calorimètre et la technique de mesure. Les déterminations anciennes /5 et 14/, qui figurent au tableau II-1, sont antérieures à l'installation de la plaque chauffante PC limitant les pertes de chaleur de l'enceinte E vers le haut (figure I-1 et paragraphe I-2.2.4). Elles ont été également effectuées avec une régulation moins fine que celle que nous avons réalisée ensuite et utilisée pour les mesures plus récentes. Elles sont, pour ces deux raisons, d'une précision inférieure à celle des autres mesures.

Les déterminations récentes nous ont permis de serrer de beaucoup plus près la forme de la courbe des variations de l'enthalpie de formation des alliages en fonction de la température. Nous avons écarté quelques mesures trop éloignées de la valeur moyenne.

On ne peut cependant pas obtenir une très grande précision pour $-\Delta H_F$ vers les basses températures pour deux raisons :

- le signe positif de l'enthalpie de référence de AuCu_3 (paragraphe I-6.3)
- la lenteur de la dissolution des alliages à ces températures.

C'est pour cela que nous n'avons pas fait de mesures aux températures inférieures à 285°C et que nous avons tenu à vérifier les résultats des mesures effectuées habituellement avec chaleur sensible (marquées d'un astérisque sur le tableau II-1) en effectuant, à 292 et à 335°C , des mesures sans chaleur sensible. Bien que les valeurs obtenues pour chaque mesure soient très dispersées, les valeurs moyennes sont parfaitement compatibles entre elles.

Les figures 26 à 29 représentent les courbes de lissage des quatre séries de mesures figurant aux tableaux II-1 et II-2.

On trouve, soit dans les tables, soit dans des mémoires originaux, des résultats, souvent fragmentaires, relatifs aux alliages binaires stoechiométriques AuCu et AuCu_3 . Nous avons comparé ces valeurs publiées à nos propres résultats.

TABLEAU II-1

Enthalpies de formation $-\Delta H_f$ de l'alliage stoechiométrique $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}(\text{AuCu}_3)$

aux températures comprises entre 285 et 445°C

Alliage $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}$			
Mesures anciennes /5 et 14/		Mesures récentes	
$\theta^\circ\text{C}$	$-\Delta H_f$ cal/atome g	$\theta^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	$-\Delta H_f$ cal/atome g
441	1085	413,0	1160
-	1100	-	1160
-	1080	-	1140
-	-	-	1120
388,5	1150	398,7	1170
388	1180	394,2	1220
Phase α		Phase α	
387,5	1245	393,5	1200
387	1270	-	1180
-	1330	390,0	1205
386	1415	388,5	1205
384	1485	388,0	1215
383	1460	388,0	1205
-	1415	387,8	1335
382	1435	387,3	1425
381	1435	386,7	1480
380	1490	385,8	1480
-	1450	382,0	1500
375	1585	377,2	1555
-	1535	377,2	1545
-	1530	370,2	1605
367	1585	368,5	1590
-	1575	368,0	1600
-	1630	Phase I	
* 350	1585		
* 350	1565		
* 350	1605		
335	1725		
-	1605		
* 320	1630		
-	1650		
292	1785		
-	1635		
* 285	1745		
* -	1745		

TABLEAU II-1

Chaleurs de formation $-\Delta H_F$ de l'alliage stoechiométrique $Au_{0,25}Cu_{0,75}(AuCu_3)$
aux températures comprises entre 285 et 445°C

Alliage $Au_{0,25}Cu_{0,75}$			
Mesures anciennes /5 et 14/		Mesures récentes	
$t, ^\circ C$	$-\Delta H_F$ cal/atome g	$t, ^\circ C \pm 0,5^\circ C$	$-\Delta H_F$ cal/atome g
441	1085	413,0	1160
-	1100	-	1160
-	1080	-	1140
-	-	-	1120
388,5	1150	398,7	1170
388	1180	394,2	1220
Phase α		Phase α	
387,5	1245	393,5	1200
387	1270	-	1180
-	1330	390,0	1205
386	1415	388,5	1205
384	1485	388,0	1215
383	1460	388,0	1205
-	1415	387,8	1335
382	1435	387,3	1425
381	1435	386,7	1480
380	1490	385,8	1480
-	1450	382,0	1500
375	1585	377,2	1555
-	1535	377,2	1545
-	1530	370,2	1605
367	1585	368,5	1590
-	1575	368,0	1600
-	1630	Phase I	
* 350	1585		
* 350	1565		
* 350	1605		
335	1725		
-	1605		
* 320	1630		
-	1650		
292	1785		
-	1635		
* 285	1745		
* -	1745		

TABLEAU II-2

Enthalpies de formation - ΔH_F des alliages $Au_{0,50}Cu_{0,50}(AuCu)$, $Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$
et $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ à différentes températures

$Au_{0,50}Cu_{0,50}$		$Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$		$Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$	
$\theta \pm 0,5^\circ C$	$-\Delta H_F$ cal/atome g	$\theta \pm 0,5^\circ C$	$-\Delta H_F$ cal/atome g	$\theta \pm 0,5^\circ C$	$-\Delta H_F$ cal/at.g
455,6	1225	479,3	1105	460,5	1070
-	1225	406,0	1310	442,0	1070
-	1260	405,8	1230	440,0	1105
-	1240	405,6	1285	-	1125
418,8	1295	-	-	430,0	1095
-	1290	403,2	1450	-	1105
-	1345	400,0	1730	400,0	1160
-	-	397,0	1740	399,0	1140
-	-	394,5	1740	398,0	1170
408,7	1705	-	-	-	1135
-	1700	392,3	1740	391,0	1600
408,5	1695	-	1750	-	1580
405,0	1710	-	1765	-	1560
388,7	1860	382,0	1785	390,5	1560
388,2	1895	374,0	1845	386,0	1550
-	-	373,0	1870	384,0	1565
382,5	1915	343,5	1895	-	1610
-	1895	-	1885	383,0	1600
375,5	1950	336,0	1920	-	-
375,0	1920	285,0	1915	377,2	1660
-	1945	276,5	1980	377,0	1620
370,2	1935	276,0	1930	376,5	1620
299,5	2000	-	1920	370,0	1735
299,0	2030	275,5	1950	364,5	1720
297,5	2040	217,0	1990	364,3	1740
297,5	2015	199,8	2025	353,5	1740
297,3	2020	199,5	2040	352,8	1740
250,0	2055	-	1980	344,3	1795
249,5	2090	160,7	2050	344,3	1750
249,0	2100	160,5	2010	-	1775
205,5	2145	159,5	2005	328,0	1730
-	2155	124,2	2040	310,0	1785
-	2135	124,0	2025	-	1820
-	2110	122,0	2035	-	1810
205,0	2135	-	-	306,5	1770
203,0	2170	-	-	-	1785
201,0	2150	-	-	287,0	1860
159,0	2145	-	-	259,0	1830
-	-	-	-	258,5	1840
-	-	-	-	252,0	1870
-	-	-	-	245,5	1865
-	-	-	-	228,0	1900
-	-	-	-	227,5	1855

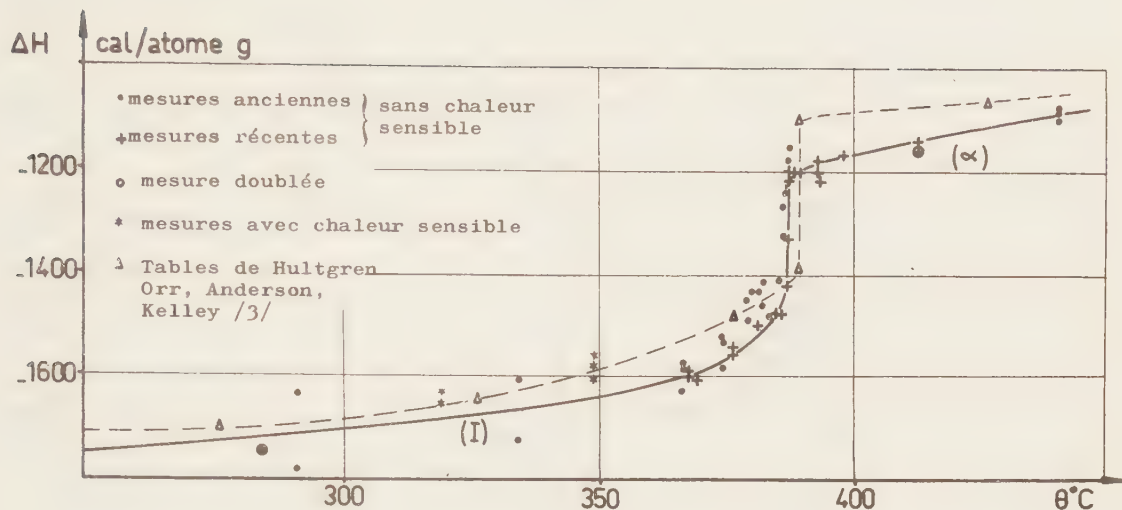


FIGURE 26

Variations de l'enthalpie de formation de l'alliage binaire AuCu_3 en fonction de la température.

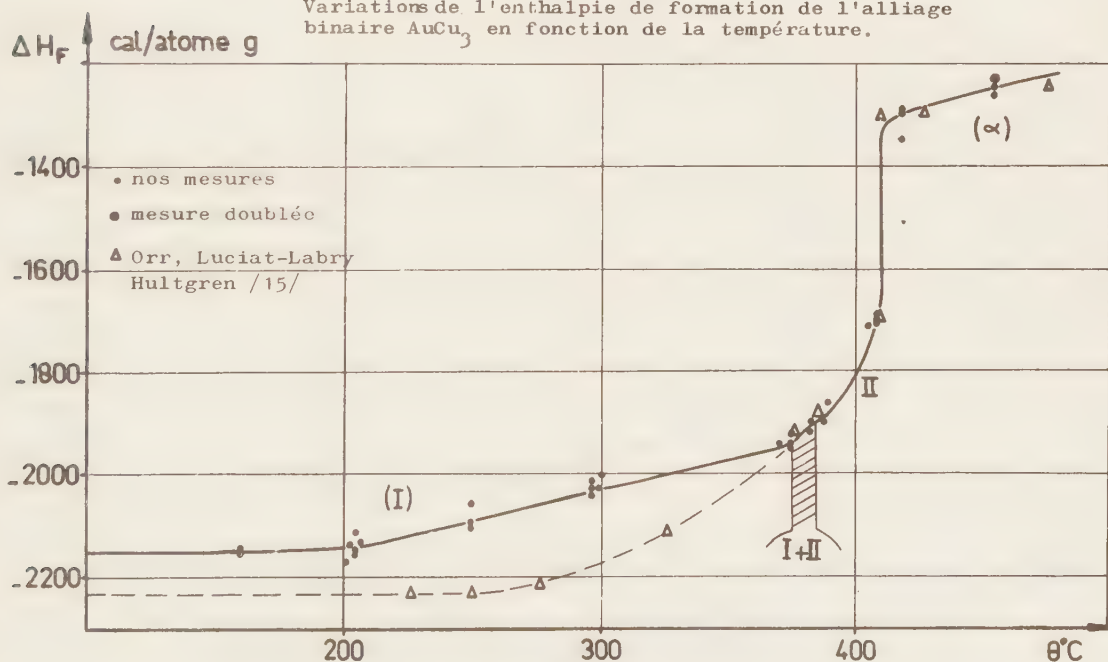
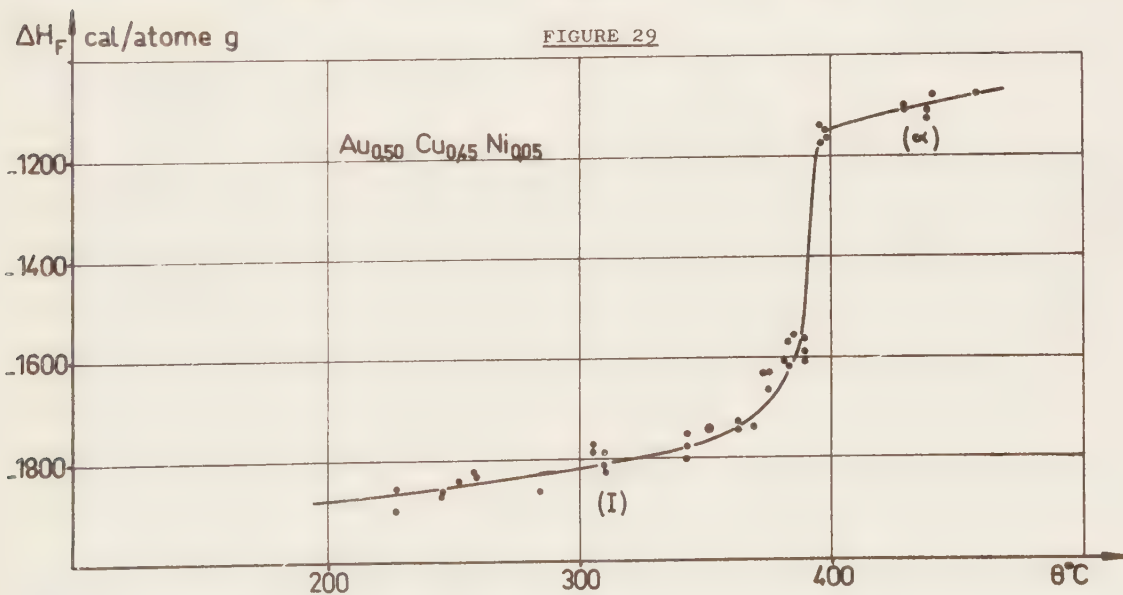
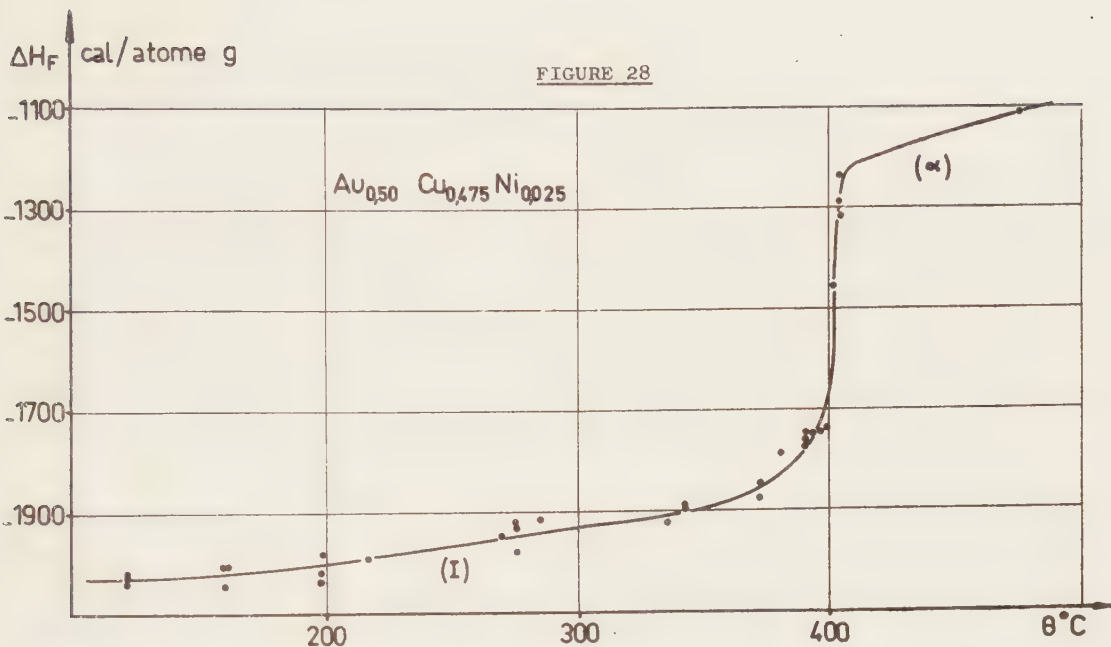


FIGURE 27

Variations de l'enthalpie de formation de l'alliage binaire AuCu en fonction de la température.



Variations de l'enthalpie de formation de deux alliages ternaires dérivés de l'alliage stoechiométrique AuCu par substitution partielle de nickel au cuivre.

Mesures effectuées sur l'alliage AuCu₃

La figure 26 permet de comparer aux nôtres les valeurs données dans les tables de Hultgren, Orr, Anderson et Kelley /3/. On observe que, de part et d'autre du point critique, les valeurs obtenues par ces auteurs sont systématiquement inférieures, d'environ 30 cal/atome g, aux nôtres. Cette divergence est peu importante en valeur relative. Par contre, la forme de la courbe tracée à partir des données des tables, diffère considérablement de celle de notre courbe dans le voisinage immédiat du point critique. Nous observons un passage continu de l'état I à l'état d. Nous présenterons au paragraphe II-4.2.1 l'interprétation de cette propriété dans le cadre de la théorie des fluctuations de phases de Brody-Bartenev.

Les données des tables /3/ conduisent à admettre que l'enthalpie de formation atteint sa valeur maximale vers 250°C. D'après nos propres résultats, il semblerait plutôt que cette enthalpie croisse encore d'environ 50 calories à partir de cette température. Mais une certitude absolue est difficile à obtenir car, dans ce domaine, l'enthalpie de référence de l'alliage est positive (paragraphe I-6.3).

Mesures concernant l'alliage AuCu

Nous avons porté sur la figure 26 les valeurs d'enthalpie de formation publiées dans les tables /3/ de manière à les confronter avec nos propres mesures. Ces valeurs des tables proviennent d'un mémoire de Orr, Luciat, Labry et Hultgren /15/. On observe un excellent accord entre les mesures effectuées à des températures supérieures à 370°C, mais des écarts trop importants pour celles qui concernent des températures inférieures. Il faut dire que ces dernières valeurs résultent d'une compilation des mesures de Hirabayashi /16/, de Borelius, Larsson et Selberg /17/ et de Orr et paraissent sujettes à caution. Des mesures plus récentes de Orr /18/ donnent des valeurs en parfait accord avec les nôtres, soit :

- 2.149, - 2.166 et - 2.142 cal/atome g pour l'enthalpie minimale de formation de l'alliage équiatomique AuCu.

Nous avons également représenté sur la figure 27 le domaine de températures (376 à 385°C) que Gantois /13/ attribue à la transition AuCuI $\longrightarrow$ AuCuII. On voit qu'il est impossible, comme d'ailleurs l'affirmaient déjà Borelius /17/ et

Orr /15/ de déceler cette transformation par de simples mesures d'enthalpie. Il faut cependant noter que l'existence d'un pic de chaleur spécifique extrêmement net dans ce domaine de températures indique qu'il s'agit encore d'une transformation du premier ordre. Sa chaleur latente est très faible (de l'ordre de 30 cal/atome g) ce qui explique que les phénomènes de fluctuations de phases (II-4.1.4) puissent masquer son influence sur l'allure de la courbe de variations d'enthalpie en fonction de la température.

La figure 30 rassemble les courbes relatives à AuCu_3 , aux deux alliages ternaires de type AuCu et à AuCu . On remarque que ces courbes, à l'exception de celle d' AuCu , sont presque parallèles. Cette observation qualitative sera confirmée de façon quantitative au paragraphe II-3.1.3.

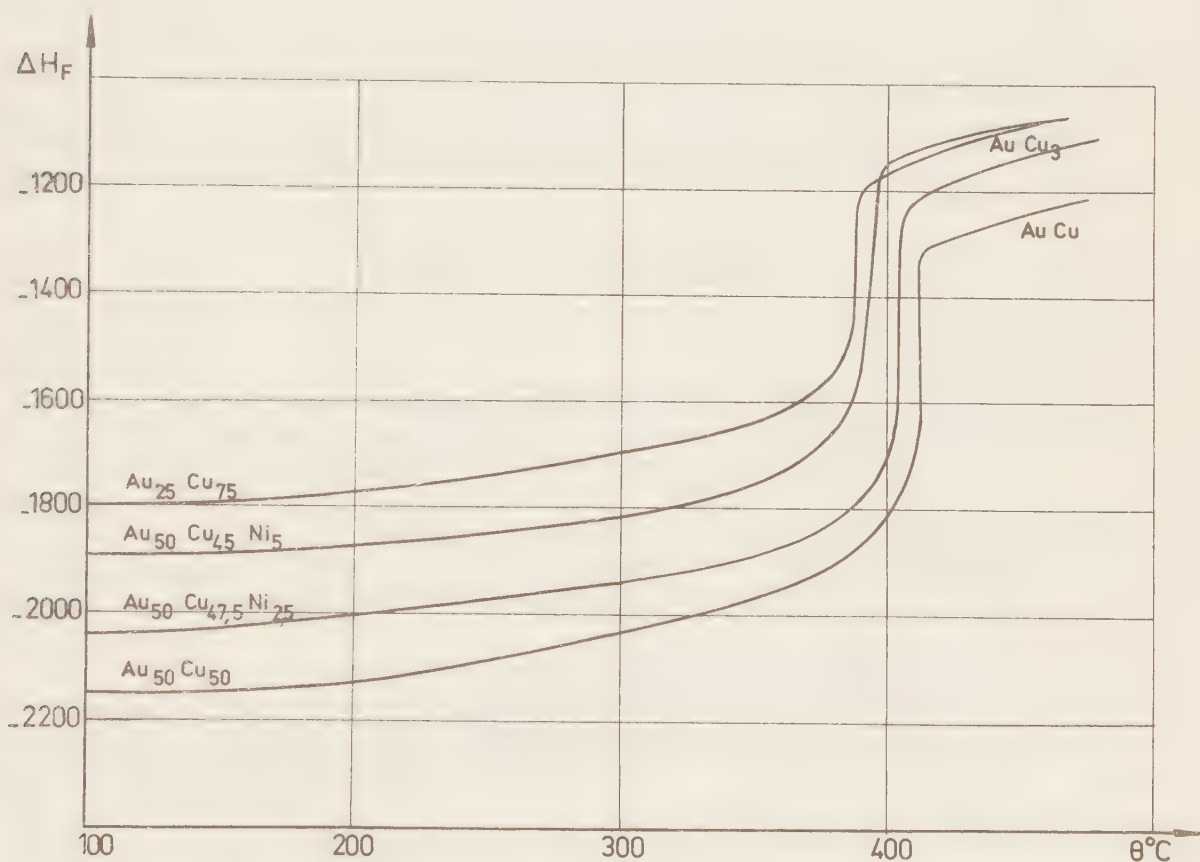


FIGURE 30

Nous avons été amené, par la suite, à faire des mesures d'enthalpie minimale de formation des alliages ternaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,425}\text{Ni}_{0,075}$ et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}$. Leurs résultats sont donnés au paragraphe II-3.1.1.

On voit que les courbes de variations, avec la température, de l'enthalpie et du degré d'ordre (Gantois /13/) présentent de grandes analogies même autour de la température critique. Il nous a semblé nécessaire de chercher une relation entre ces deux grandeurs. C'est cette recherche qui fait l'objet du paragraphe II-2.

La largeur du domaine critique de l'alliage AuCu_3 stoechiométrique et la continuité des variations du degré d'ordre et de l'enthalpie de formation de l'alliage, en fonction de la température, à l'intérieur de ce domaine, nous conduisent à poser le problème du mécanisme de la transformation : est-il monophasé et se traduit-il seulement par une variation de degré d'ordre ? Est-il biphasé et l'évolution continue que l'on observe est-elle due à une variation du rapport des phases ? C'est ce problème que nous aborderons au paragraphe II-4.

II.1.2. Mesures sur des alliages hors d'équilibre

Nous avons fait deux séries d'expériences sur des alliages hors d'équilibre.

- La première concerne les états métastables obtenus par trempe à l'eau depuis une température appartenant au domaine d'équilibre de la phase α désordonnée /19/. Nous traiterons cette question dans le présent paragraphe.

- La deuxième est relative à la transition $\text{AuCu}_3^{\alpha} \longrightarrow \text{AuCu}_3^{\text{I}}$. Nous la décrirons au paragraphe II.4.2.2. Nous appliquerons la théorie de Brody-Bartenev pour expliquer les faits expérimentaux auxquels elle nous a conduit.

Cinq échantillons de l'alliage ternaire $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$ ont été trempés à l'eau depuis les températures de 400 et 600°C qui appartiennent au domaine de stabilité de la phase α désordonnée. Nous espérons mettre en évidence des variations de l'ordre à courte distance.

Nous avons mesuré les enthalpies de formation de ces alliages et obtenu les valeurs suivantes :

Alliages trempés de 400°C : $-\Delta H_F = -1.250, -1.345$ cal/atome g

Alliages trempés de 600°C : $-\Delta H_F = -1.250, -1.280, -1.225$ cal/at g

La courbe 29 qui représente des états d'équilibre montre que l'enthalpie de formation de la phase désordonnée α est inférieure, en valeur absolue, à 1.150 cal/at g.

On peut conclure de ces expériences que le refroidissement par trempe à l'eau n'est pas assez rapide pour ramener, à la température ordinaire, l'état d'ordre à courte distance en équilibre à la température initiale de trempe. Cette affirmation repose sur les deux faits suivants :

- Toutes les valeurs d'enthalpie que nous obtenons par calorimétrie ont une répartition gaussienne autour de la valeur moyenne de -1.270 cal/at g qui correspondrait à un état métastable dont le point représentatif se situe sur le prolongement, vers les basses températures, de l'arc de courbe représentant les variations d'enthalpie de la phase α (figure 29).

- Ces valeurs sont indépendantes de la température initiale de la phase α . Si la trempe était efficace, on devrait obtenir un degré d'ordre à courte distance élevé lorsque la température initiale est de 400°C et un degré d'ordre faible lorsque cette température est de 600°C. L'ensemble de ces observations est en parfait accord avec les conclusions que Gantois /13/ avait tirées de son étude d'alliages trempés depuis la phase α par la méthode radiocristallographique.

II-2. Recherche de critères "analytiques" permettant la confrontation entre la théorie et l'expérience.

En rassemblant les mesures de degré d'ordre à grande distance de Gantois /13 - 20 - 21 - 22 - 23/ et nos propres mesures d'enthalpie (II-1.1), nous disposons, pour les mêmes alliages, de renseignements expérimentaux de natures complémentaires. Nous avons constaté, qu'aucune des théories actuelles ne rend bien compte des variations, avec la température, soit du degré d'ordre soit de l'enthalpie de formation. Ces théories permettent cependant, moyennant certaines précautions, de relier directement l'enthalpie au degré d'ordre en éliminant la variable température.

C'est dans cet esprit que nous allons établir que les théories des transformations ordre-désordre, réfutables dans leur expression finale, contiennent cependant une hypothèse énergétique tout à fait fondée et parfaitement utilisable.

Nous analyserons aux sous paragraphes II-2.1 et II-2.2 et II-2.3 certains aspects des diverses théories des transformations d'ordre en nous plaçant dans cette optique limitée. Pour le développement chronologique complet des théories antérieures à 1938, nous renvoyons à la monographie de Nix et Shockley /24/.

Dans notre exposé, nous ne développerons pas l'ensemble des équations établies par les différents auteurs. Nous nous contenterons de dégager et de classer les hypothèses sur lesquelles elles reposent.

Nous montrerons, au sous paragraphe II-2.4, qu'en fait, tous les critères de confrontation entre la théorie et l'expérience que l'on rencontre dans la littérature sont des critères "globaux". Ils supposent la validité simultanée des hypothèses énergétique et entropique qui sont cependant de natures très différentes. Au sous paragraphe II-2.5 nous essayerons de dégager des critères de comparaison nouveaux qui permettent de tester séparément la validité des hypothèses énergétique et entropique. Nous utiliserons au paragraphe II-3 ces critères analytiques pour interpréter nos résultats expérimentaux.

II-2.1 "Forme première" de la théorie de Gorsky-Bragg et Williams

En 1934, Bragg et Williams ont publié une théorie des transformations ordre-désordre /25/ dont les hypothèses de base paraissent identiques à celles que Gorsky /26/ avait développées six ans plus tôt. Nous désignerons par la suite cette théorie en abrégé sous les initiales G.B.W.

L'exposé initial /25/ de cette théorie n'est pas présenté sous une forme thermodynamique. Il contient trois idées fondamentales que nous appliquerons, au fur et à mesure de leur énoncé, au cas particulier qui nous intéresse, c'est-à-dire aux alliages binaires dans lesquels les atomes ne peuvent occuper que deux types de sites.

a - Les structures ordonnées ont des énergies internes (ou des enthalpies) plus basses que les structures désordonnées

Désignons par $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ les deux types de sites entre lesquels les atomes $\underline{A}$ et $\underline{B}$ peuvent s'échanger, par $N_{\underline{\alpha}}$ et $N_{\underline{\beta}}$ les nombres respectifs de ces sites, par N le nombre total de sites du réseau que nous considérerons toujours comme égal au nombre d'Avogadro, par $N_{\underline{A}}$ et $N_{\underline{B}}$, les nombres respectifs d'atomes $\underline{A}$ et d'atomes $\underline{B}$.

Tous les alliages que nous étudierons sont stoechiométriques, ce qui s'exprime par les égalités $N_{\underline{A}} = N_{\underline{\alpha}}$ et $N_{\underline{B}} = N_{\underline{\beta}}$.
La structure de plus basse énergie interne est celle dans laquelle tous les sites $\underline{\alpha}$ sont occupés par des atomes $\underline{A}$ et les sites $\underline{\beta}$ par des atomes $\underline{B}$.

Le type structural* de l'alliage (AuCu_3 ou AuCu) est fixé par le paramètre r défini par

$$(II.1) \quad \frac{N_{\underline{\alpha}}}{N_{\underline{\beta}}} = r$$

avec

$$N_{\underline{\alpha}} + N_{\underline{\beta}} = N$$

Appelons $(A/\underline{\alpha})$ le nombre d'atomes $\underline{A}$ sur des sites $\underline{\alpha}$ et par p la probabilité de présence d'un atome $\underline{A}$ sur un site $\underline{\alpha}$.

On a :

$$(II.2) \quad p = \frac{(A/\underline{\alpha})}{N_{\underline{\alpha}}}$$

La structure de plus basse énergie interne correspond à $p = 1$.

B - L'agitation thermique favorise les répartitions cahotiques

Les structures de haute température sont donc telles que la probabilité de présence d'un atome $\underline{A}$ soit la même sur un site $\underline{\alpha}$ ou sur un site $\underline{\beta}$.

La structure à entropie maximale correspond à :

$$p = r$$

* au sens de son type dans la classification du Strukturbericht

entre les états de plus basse énergie interne et les états de plus haute entropie se situent des états intermédiaires tels que $r < p < 1$. Ils résultent d'un équilibre entre les influences antagonistes de l'effet énergétique et de l'effet entropique.

Si l'on pose

$$(II.3) \quad S = \frac{p - r}{1 - r}$$

on définit le degré d'ordre à grande distance $\underline{S}$ qui varie entre la valeur $\underline{1}$, atteinte pour l'état d'énergie interne minimale stable à basse température et la valeur $\underline{0}$ correspondant à l'état d'entropie maximale, stable aux températures élevées.

Le degré d'ordre $\underline{S}$ à grande distance peut être utilisé pour définir quantitativement le degré d'avancement de la transformation de mise en ordre. C'est ici que surgit une difficulté que l'on ne peut résoudre qu'en formulant une hypothèse. Dans les réactions polyphasées habituelles, l'énergie molaire de la réaction est, à l'équilibre, indépendante de son degré d'avancement. Dans les transformations d'ordre, par contre, et de façon plus générale dans tous les phénomènes dits coopératifs, cette énergie varie avec le degré d'avancement de la transformation. L'hypothèse fondamentale sur laquelle repose toute théorie thermodynamique des transformations d'ordre est la relation qui unit l'énergie $\underline{v}$ d'échange de deux atomes $\underline{A}$ et $\underline{B}$ entre des sites différents $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ et le degré d'avancement $\underline{S}$ de la transformation. Naturellement, nous limitons notre exposé au cas d'alliages binaires à deux types de sites seulement.

On peut représenter schématiquement l'échange de sites par l'équation de réaction :



L'hypothèse fondamentale sur laquelle repose finalement la théorie de G.B.W. est que l'énergie d'échange $\underline{v}$, ainsi définie, est liée au degré d'avancement de la transformation d'ordre (ou degré d'ordre $\underline{S}$) par la relation de proportionnalité :

$$(II-4) \quad \boxed{v = v_0 S}$$

v_0 étant un facteur qui a évidemment les dimensions d'une énergie.

Le développement de Bragg et Williams se fait ensuite selon une statistique de Boltzmann :

$$(II.5) \quad \frac{p}{1-p} = \frac{[B/\alpha]}{[B/\beta]} \exp \left(\frac{v}{RT} \right)$$

Cette équation (II.5) ne se retrouve pas dans la théorie de Gorsky qui a négligé le terme $\frac{[B/\alpha]}{[B/\beta]}$, rapport du nombre de sites α et β occupés par des atomes de B substituables par des atomes de A .

La relation (II.4) complétée par les relations de définition (II.1), (II.2) et (II.3) permet d'écrire la loi de variations de l'énergie interne E de configuration en fonction de S .

La différence d'énergie interne de configuration entre deux états infiniment proches s'exprime, en fonction du paramètre indépendant A/α :

$$dE = -v \, d \left[\frac{A}{\beta} \right]$$

$$\text{avec} \quad \left[\frac{A}{\beta} \right] = N_{\alpha} - \left[\frac{A}{\alpha} \right] = Nr - pNr$$

$$d \left[\frac{A}{\beta} \right] = -rNd\alpha = -r(1-r)NdS$$

D'où :

$$dE = r(1-r)Nv_0SdS$$

Nous prenons comme énergie de référence l'énergie de configuration de l'état ordonné de l'alliage. Il vient, pour un atome gramme :

$$(II.6) \quad E(S) - E(1) = \frac{r(1-r)V_0(S^2-1)}{2}$$

en posant $V_0 = Nv_0$ où N est le nombre d'Avogadro.

L'équation (II.6) est le premier critère analytique de confrontation que nous rencontrons. C'est un critère partiel en ce sens que cette équation s'établit sans attribuer de valeur à l'entropie. Nous en comprendrons mieux la signification physique au paragraphe II-2.2.4

II-2.2 Hypothèse des liaisons localisées de Bethe - énergie de configuration dans la deuxième forme de la théorie de B.W. ; signification physique de l'hypothèse $v=v_0S$

II-2.2.1 Définition des énergies de liaison de Bethe

En 1935, Bethe /27/ proposait une théorie sensiblement différente de celle de B.W. Elle devait permettre à ces auteurs de donner, la même année, une nouvelle forme de leur théorie /28 et 29/. Dans ce nouvel exposé, le sens physique de l'hypothèse $v = v_0S$ apparaît clairement. Nous le présentons ici sous une forme assez voisine en nous limitant strictement aux équations indispensables pour confronter la théorie et l'expérience.

Bethe admet que l'énergie de configuration du réseau métallique peut être représentée par la somme des énergies des liaisons entre voisins immédiats. L'énergie interne d'une liaison entre deux atomes voisins A et B est représentée par E_{AB} . Dans un alliage binaire, on rencontre trois types d'énergies de liaison que l'on peut représenter par E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} , mais les variations d'énergie mises en jeu soit au cours de la formation de l'alliage, soit au cours de sa mise en ordre, s'expriment par une seule combinaison linéaire de ces trois grandeurs. En effet, quelle que soit la stoechiométrie de l'alliage, chaque fois que l'on ajoute, en moyenne, deux liaisons A-B, on doit détruire, en moyenne, une liaison A-A et une liaison B-B.

La combinaison linéaire unique que l'on doit considérer dans le cas des alliages binaires est donc :

$$\Delta E = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \quad (II.7)$$

II-2.2.2 Hypothèse énergétique commune à toutes les théories statistiques des transformations d'ordre.

Bethe suppose que la quantité ΔE est indépendante de la température et du degré d'ordre S de l'alliage.

Nous allons montrer que cette hypothèse était déjà contenue implicitement dans la théorie de G.B.W. On l'utilise également dans toutes les autres théories statistiques des transformations d'ordre. Il est donc important de trouver, pour elle, un critère de validité indépendant de toute autre hypothèse.

D'autre part, ΔE ne peut être que négatif. On sait en effet (II-2.1) alinéa a - que l'énergie interne de l'alliage doit diminuer lorsque son degré d'ordre augmente. Si, à l'opposé, ΔE était positif, la structure stable à basse température serait celle dans laquelle le nombre de liaisons AB serait minimal, c'est-à-dire une structure de ségrégation des atomes A et B. Ainsi, la démixtion se présente-t-elle comme le phénomène opposé à la mise en ordre.

II-2.2.3 Hypothèse de désordre parfait d'occupation des sites des sous-réseaux dans la théorie de G.B.W.

C'est sur ce point que la théorie de G.B.W. se sépare des théories statistiques à ordre local notamment de la théorie de Bethe. L'hypothèse fondamentale $V = V_0 S$ conduit à un ensemble d'équations que l'on retrouve en supposant seulement que les atomes A et B sont répartis uniformément sur les sous réseaux a et b sans que la probabilité de présence d'un atome sur un site soit influencée par la nature de ses voisins.

Grâce à cette nouvelle hypothèse, l'énergie interne (ou l'enthalpie) de configuration est partiellement déterminée par la seule donnée du paramètre macroscopique S. C'est cette propriété qui est remise en cause dans les théories statistiques à ordre local.

II-2.2.4 Calcul de l'énergie interne de formation d'un alliage binaire dans une théorie de type G.B.W.

Pour faire ce calcul, il suffit de déterminer le nombre N_{AB} de liaisons de type AB correspondant à une valeur donnée de la probabilité, de présence d'un atome A sur un site a formule (II.2) ou, ce qui revient évidemment au même, du degré d'ordre S qui lui est lié de façon univoque formule (II.3). Comme le nombre de liaisons AB est nul dans le cas des métaux purs, l'énergie de formation de l'alliage à partir de ceux-ci s'écrit :

(II.8)

$$\Delta E_F = N_{AB} \Delta E$$

Il faut insister sur le fait que l'énergie interne dont il est question dans toutes les théories n'est pas l'énergie interne totale de l'alliage, mais seulement son énergie interne de configuration. Les variations d'énergie ne sont en effet pas définies à partir d'un état donné de l'alliage (T et S fixés), mais seulement à partir d'une

configuration donnée (T quelconque, S fixé). On suppose donc implicitement qu'à toute température $\underline{T}$ les atomes ont atteint un état de vibration définitif, indépendant de $\underline{S}$: il suffit bien alors de minimiser l'enthalpie de configuration.

C'est seulement dans cette optique que ΔE_F représente bien l'énergie de configuration avec, comme état de référence, l'état de démixtion complète pris à la même température. Lorsqu'on veut changer d'état de référence, on prend $\Delta E_F - \Delta_0 E_F$ ou $\Delta_0 E_F$ représente l'énergie de formation du nouvel état de référence.

Cette réserve faite, nous allons calculer le nombre de liaisons N_{AB} formule (II.8) pour les alliages binaires de types $AuCu_3$ (type $L1_2$ du Strukturbericht) et $AuCu$ (type $L1_0$ du Strukturbericht).

a - Alliage de type $AuCu_3$ ($L1_2$ de S.B.)

Nous appelons $\frac{Z}{2}$ la coordinence totale d'un site (ici $Z = 12$). Il y a, en moyenne, dans le réseau, $\frac{Z}{2}$ liaisons par site. Elles se répartissent, entre les différents sites, de la manière suivante : $\frac{Z}{4}$ entre sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$, $\frac{Z}{4}$ entre $\underline{\beta}$ et $\underline{\beta}$ et 0 entre sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\alpha}$.

Comme les probabilités moyennes de présence des atomes $\underline{A}$ et $\underline{B}$ sur les sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ sont respectivement :

$$A/\underline{\alpha} : p \text{ par définition (II.2)} ; A/\underline{\beta} : \frac{1-p}{3} ; B/\underline{\alpha} : (1-p) ; B/\underline{\beta} : \frac{2+p}{3}$$

nous dénombrons ainsi les liaisons :

- liaisons A-B de type $\underline{\alpha} - \underline{\beta}$:

$$\frac{NZ}{4} \left[p \cdot \frac{2+p}{3} + \frac{(1-p)^2}{3} \right] = \frac{NZ}{12} (2p^2 + 1)$$

- liaisons A-B de type $\underline{\beta} - \underline{\beta}$:

$$\frac{NZ}{2} \frac{(1-2)(2+p)}{9} = \frac{NZ}{18} (-p^2 - p + 2)$$

Ce qui donne, au total :

$$N_{AB} = \frac{NZ}{36} (4p^2 - 2p + 7)$$

et, en remplaçant p par S (II.3) :

$$N_{AB} = \frac{NZ}{16} (S^2 + 3) \quad (II.9)$$

Si l'on rapporte $\Delta E = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ à une liaison-gramme et remplace $\underline{Z}$ par la valeur $Z = 12$ qu'il possède dans le réseau de $AuCu_3$, on obtient :

$$\Delta E_F = \frac{3}{4} (S^2 - 1) \Delta E \quad (II.10)$$

Pour comparer cette relation (II.10) à la relation (II.6), il faut changer d'état de référence, car dans (II.10) comme dans (II.8) cet état est le mélange des métaux purs non alliés alors que dans (II.6) c'est l'état ordonné de degré d'ordre maximal $S = 1$.

On a évidemment :

$$E(S) - E(1) = \Delta E_F(S) - \Delta E_F(1) = \frac{3}{4} (S^2 - 1) \Delta E$$

ou de façon plus générale :

$$E(S) - E(1) = \frac{Z}{16} (S^2 - 1) \Delta E \quad (II.11)$$

On est conduit à l'interprétation physique de la constante V_0 de l'équation (II.6) de la théorie de G.B.W. :

$$V_0 = \frac{Z}{n} \left[\frac{\Delta E}{r(1-r)} \right] r \frac{1}{r} = \frac{Z}{3} \Delta E - 8 \Delta E \quad (II.12)$$

b - Alliages de type AuCu ($L1_0$ de S.B.)

Dans ce type de structure, on dénombre encore, en moyenne, $\frac{Z}{2}$ liaisons par site, soit $\frac{Z}{3}$ liaisons $\alpha-\beta$, $\frac{Z}{12}$ liaisons $\alpha-\alpha$ et $\frac{Z}{12}$ liaisons $\beta-\beta$. Les probabilités de présence d'atomes A et B sur les sites α et β sont :

pour A/ α , p ; pour A/ β , (1-p) ; pour B/ α (1-p) et pour B/ β , p.

Nous comptons donc :

pour les liaisons A-B de type $\alpha-\beta$: $\frac{1}{3} ZN \left[p^2 + (1-p)^2 \right]$

pour les liaisons A-B de type $\alpha-\alpha'$: $\frac{1}{6} ZN p(1-p)$

pour les liaisons A-B de type $\beta-\beta$: $\frac{1}{6} ZN p(1-p)$

Soit, au total :

$$N_{AB} = \frac{ZN}{3} (p^2 - p + 1) = \frac{ZN}{12} (S^2 + 3)$$

L'énergie de formation de l'alliage AuCu est donc :

$$\Delta E_F = \frac{Z}{12} (S^2 + 3) \Delta E = (S^2 + 3) \Delta E \quad (\text{II.13})$$

puisque ici encore $Z = 12$

L'identification des équations (II.13) et (II.6) donne, si l'on tient (II-2.2.3 a) compte du changement d'état de référence :

$$V_0 = \frac{Z}{6} \left[\frac{\Delta E}{r(1-r)} \right]_{r=\frac{1}{2}} = \frac{2}{3} Z \Delta E = 8 \Delta E \quad (\text{II.14})$$

On voit que les expressions (II.12) et (II.14) sont identiques. Dans les alliages stoechiométriques AuCu_3 et AuCu , la constante V_0 de l'hypothèse de G.B.W. est égale à 8 fois la constante de Bethe ΔE .

Il faut retenir de ces considérations que pour retrouver la théorie de G.B.W. il faut, comme dans le cadre de la théorie de Bethe, supposer que $\Delta E = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ est une constante mais il faut admettre en outre qu'un désordre parfait règne dans l'occupation des sites de chacun des sous-réseaux.

II-2.3 Comportement de l'entropie φ dans les différentes théories des transformations ordre-désordre

II-2.3.1 Entropie de configuration

Nous allons essayer de situer la théorie de B.W. (Bragg et Williams) dans le cadre général des théories statistiques des transformations d'ordre. Nous montrerons qu'à un terme correctif du second ordre près, l'entropie de configuration s'exprime en fonction de p , toujours sous la même forme.

Pour un degré d'ordre à grande distance $\underline{S}$ donné, il existe évidemment une infinité de configurations locales qui n'ont pas toutes la même énergie interne. Si $\underline{E}$ est une valeur possible de l'énergie interne pour une valeur de $\underline{S}$ donnée, il lui correspond une valeur $\varphi_S(E) = k \log W_S$ de l'entropie. W_S est le nombre total de configurations d'énergie $\underline{E}$.

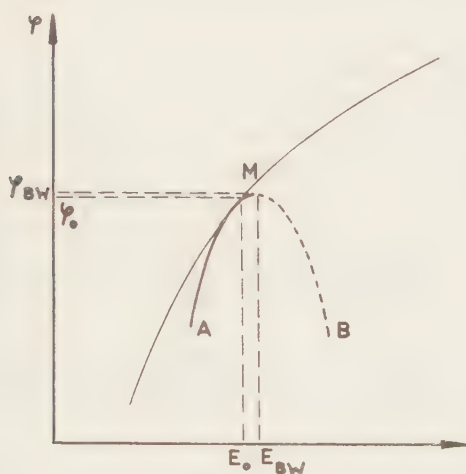


FIGURE 31

La théorie de G.B.W. suppose qu'il y a un désordre parfait dans l'occupation des sites de chacun des sous-réseaux. Il en résulte que, pour un degré d'ordre $\underline{S}$ donné, l'entropie φ_{BW} de la théorie de Bragg et Williams est maximale.

La courbe de la figure 31 qui représente les variations de $\varphi_S(E)$ en fonction de E présente un maximum M qui définit la valeur φ_{BW} de l'entropie donnée par la théorie de Bragg et Williams. Les distributions d'énergie qui correspondent à des énergies inférieures à E_M (branche AM de la courbe) appartiennent à des états ordonnés d'occupation des sites des sous-réseaux. Les distributions d'énergie conduisant à des valeurs supérieures à E_{BW}

(branche MB de la courbe) appartiendraient à des états de démixtion qui ne peuvent avoir une existence réelle. La branche MB de la courbe d'isodégré d'ordre $\varphi_S(E)$ ne présente donc aucune signification physique.

Considérons maintenant une théorie statistique différente de celle de B.W. qui attribuerait les valeurs E_0 et φ_0 à l'énergie $\underline{E}$ et à l'entropie φ . Le point de coordonnées $\underline{E}_0$ et $\underline{\varphi}_0$ représentatif de cette théorie appliquée à un alliage de degré d'ordre $\underline{S}$ serait situé sur la branche de courbe AM. On aurait donc toujours :

$$(E_0 < E_{BW})_S$$

$$(\varphi_0 < \varphi_{BW})_S$$

Cependant, le point E_0, φ_0 se trouverait obligatoirement au voisinage d'un extremum en φ ce qui peut s'écrire :

$$(\varphi_{BW} - \varphi_0)_S \simeq (E_{BW} - E_0)_S^2$$

L'écart d'entropie de configuration entre la théorie de B.W. et toute autre théorie statistique est toujours du second ordre par rapport à l'écart des énergies.

D'ailleurs toutes les théories statistiques se rapprochent de la théorie de B.W. lorsque $\underline{S}$ tend vers 1. En effet, pour $S = 1$, il n'existe plus qu'une seule distribution possible des atomes et, de ce fait, une seule valeur de l'énergie. La courbe AMB se réduit alors à un point de l'axe des énergies vers lequel viennent converger toutes les courbes d'équilibre $\varphi = \varphi(E)$ S_{variable} de toutes les théories statistiques.

L'expression, en fonction de $\underline{S}$, de l'entropie de configuration, est donc, à un terme du second ordre près, la même dans toutes les théories. L'importance du terme correctif à appliquer pour passer d'une valeur de l'entropie dans une théorie à sa valeur dans une autre est d'ailleurs d'autant plus faible que le degré d'ordre $\underline{S}$ est plus voisin de 1. Or, dans tous les alliages en phase unique I que nous avons étudiés, $\underline{S}$ reste, le plus souvent, supérieur à 0,7. Il est évident que, dans ces conditions, les écarts entre les valeurs obtenues par la théorie de B.W. et les autres sont tout à fait négligeables.

Calcul de l'Entropie de configuration

On sait que lorsque le nombre $\underline{W}$ de complexions d'un système devient très grand, le rapport $\frac{\text{Log } W_{\text{total}}}{\text{Log } W_{\text{au maximum}}}$ tend vers 1. On peut donc calculer l'entropie φ_{BW} en considérant toutes les configurations de degré d'ordre $\underline{S}$, quelles que soient leurs énergies. Ce nombre total de configurations se calcule en répartissant, de toutes les façons possibles, les atomes A/ α et A/ β sur leurs sites respectifs.

Pour $\underline{N}$ atomes on obtient :

$$W_p = \frac{C_{Nr}^{pNr} C_{N(1-r)}^{Nr(1-p)}}{C_{N(1-r)}^{Nr(1-p)}} = \frac{Nr! N(1-r)!}{(pNr)! [Nr(1-p)]!^2 [N(1-2r + pr)]!}$$

Nous obtenons, en appliquant la formule de Stirling :

$$\varphi(p) - \varphi(1) = -Nk \left[pr \text{Log } p + 2(1-p)r \text{Log}(1-p) + (1-2r + pr) \text{Log}\left(\frac{1}{r} - 2 + p\right) - (1-r) \text{Log}\left(\frac{1}{r} - 1\right) \right]$$

Soit, avec $r = \frac{1}{4}$, pour un atome gramme d'alliage stoechiométrique AuCu_3 :

$$(II.15) \quad \varphi(p) - \varphi(1) = -R \left[\frac{p}{4} \log p + \frac{1-p}{2} \log(1-p) + \frac{2+p}{4} \log(2+p) - \frac{3}{4} \log 3 \right]$$

avec $p = \frac{3S+1}{4}$

et, avec $r = \frac{1}{2}$, pour un atome gramme d'alliage équiatomique AuCu :

$$(II.16) \quad \varphi(p) - \varphi(1) = -R \left[p \log p + (1-p) \log(1-p) \right]$$

avec $p = \frac{S+1}{2}$

II-2.3.2 "Hypothèse entropique"

Dans toutes les théories statistiques, y compris la théorie de B.W., on assimile souvent, de façon implicite, l'entropie de mise en désordre à la variation d'entropie de configuration de l'alliage au cours de l'abaissement de son degré d'ordre. En le faisant, on néglige la variation, avec le degré d'ordre, de l'entropie de vibration des atomes dans l'alliage. Cette approximation ne repose sur aucune base théorique ou expérimentale. Il faut donc la considérer comme une nouvelle hypothèse, tout à fait indépendante des hypothèses sur l'énergie. Nous l'appellerons "hypothèse entropique".

II-2.4 Critères de comparaison entre la théorie et l'expérience

II-2.4.1. Caractère "global" commun aux théories statistiques autres que celle de B.W.

Dans toutes les théories, on est conduit à exprimer que l'enthalpie libre G de configuration de l'alliage est minimale, ou que la fonction de partition du système

$$Z = \sum g_i \exp(-E_i/kT)$$

est maximale. g_i est le nombre de configurations qui correspondent à une même énergie E_i du système. On a, en effet, pour un atome gramme :

$$G = -RT \log Z + \text{constante.}$$

Equations en T -

Quelles que soient les hypothèses supplémentaires que l'on est amené à utiliser pour calculer $\underline{G}$ ou $\underline{Z}$, on est conduit à mélanger le terme énergétique et le terme entropique dans une même équation. Pour la technique de ces calculs, on peut utiliser les méthodes de Bethe /27/, de Peierls /30/, de Kirkwood /31/ ou la méthode "quasi chimique" de Fowler et Guggenheim /32/ et de Yang /33/.

Si le résultat final, exprimé par les relations rarement explicites

$$S = S(T), \quad E = E(T), \quad \varphi = \varphi(T), \quad C = C(T)$$

ne coïncide pas avec l'expérience, il est absolument impossible de savoir laquelle des hypothèses utilisées n'est pas valable.

Equations en S -

Que la relation $\varphi = \varphi(S)$ soit ou ne soit pas explicitable, toutes les théories statistiques satisfont, à un faible terme correctif près (paragraphe II-2.3.1) à la relation $\varphi_{BW} = \varphi_{BW}(S)$ de la théorie de B.W. C'est ainsi que toutes les théories statistiques conduisent aux équations (II.15) établie pour AuCu_3 , et (II.16), établie pour AuCu .

Mais seule la théorie de B.W. permet d'expliciter la relation $E=E(S)$ sans passer par l'enthalpie libre, c'est-à-dire sans attribuer de valeur à l'entropie. En d'autres termes, seule la théorie de B.W. s'affranchit de "l'hypothèse entropique" (II-2.3.2.). Toutes les autres contiennent implicitement cette hypothèse.

Nous utiliserons, dans ce qui suit, des critères indépendants pour comparer les résultats de la théorie et de l'expérience. Ce seront,

pour l'énergie, les relations II.10 et II.13

pour l'entropie, les relations II.15 et II.16

II-2.4.2. Dangers des critères "aux bornes"

Nous montrerons au paragraphe II-3 que, sur les quatre alliages que nous avons étudiés expérimentalement, trois satisfont bien à la relation énergétique de G.B.W. aux températures inférieures à la température critique, mais qu'un nouveau phénomène, de nature polyphasée, apparaît lorsque l'alliage atteint la température critique.

Dans ces conditions, les "critères aux bornes", très répandus dans la littérature, qui utilisent des expressions telles que

$$\varphi(S=1) - \varphi(S=0) \text{ ou } \frac{RT}{E(S=1) - E(S=0)}$$

n'ont plus aucune signification physique et doivent être rejetés. Il apparaît donc indispensable de suivre, point par point, les variations de l'énergie et de l'entropie en fonction du degré d'ordre.

Evidemment, la limite $S = 1$ peut être utilisée dès l'instant que l'alliage est monophasé en phase ordonnée.

II-3 Comparaison des résultats expérimentaux énergétiques et cristallographiques

II-3.1 Comportement énergétique des alliages

II-3.1.1. Comportement, en phase unique ordonnée I des alliages $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}(\text{AuCu}_3)$ et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50(1-x)}\text{Ni}_{0,50x}$

Comme nous y invitent les relations II.10 et II.13, nous avons porté sur la figure 32 les valeurs de ΔH_F que nous avons obtenues, pour les quatre alliages étudiés, en fonction des valeurs de S^2 telles qu'elles se déduisent des mesures radiocristallographiques de Gantois /13, 20, 21, 22, 23/ pour les alliages binaires et pour le ternaire à 5 % de nickel ; communication privée pour l'alliage à 2,5 % de nickel/.

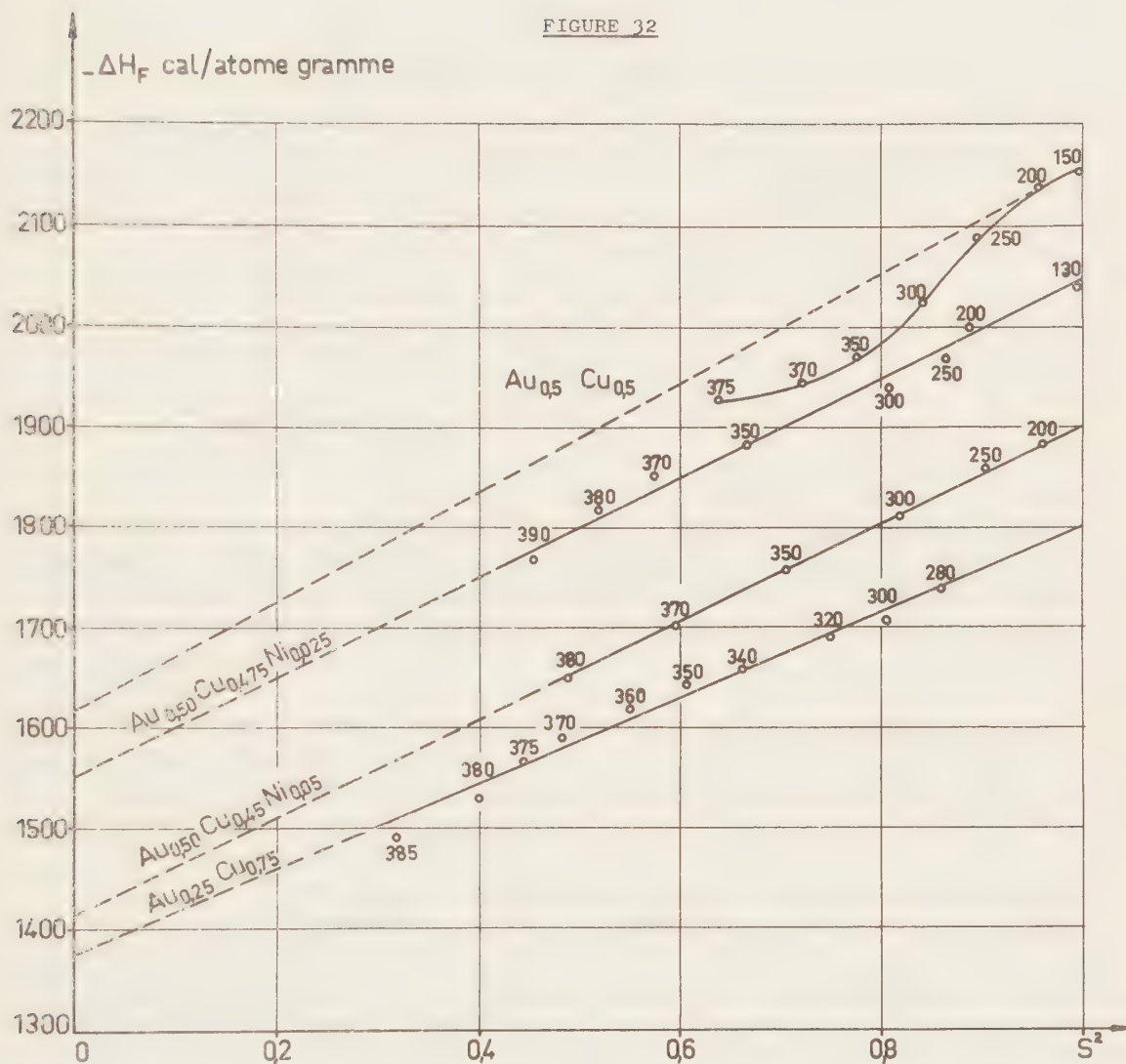
Dans le cas des alliages ternaires, p représente la probabilité d'occupation des sites α par les atomes d'or. Les atomes de cuivre et de nickel, indiscernables par diffraction des rayons X, complètent l'occupation des autres sites.

On observe bien, sur la figure 32, une variation linéaire de ΔH_F en fonction de S^2 pour les alliages $\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}(\text{AuCu}_3)$, $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,475}\text{Ni}_{0,025}$ et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$. De plus les droites obtenues représentent bien les relations (II.10) et (II.13) puisque, comme le montre le tableau II-3, l'égali

$$(II.17) \quad \frac{\Delta H_F(S=1)}{\Delta H_F(S=0)} = \frac{4}{3} = 1,33$$

est pratiquement satisfaite.

FIGURE 32



Variations de l'enthalpie de formation, en phase unique I ordonnée à grande distance, des alliages binaires $AuCu_3$ et $AuCu$ et des alliages ternaires $Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$ et $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ d'ordre à grande distance. Le comportement énergétique en phase unique I est conforme à la théorie de Gorsky-Bragg et Williams sauf pour le binaire $AuCu$.

TABLEAU . II-3

Validité de la relation II.17

Alliages	$\Delta H_F(S=1)$ cal/gramme g	$\Delta H_F(S=0)$ cal/atome g	$\frac{\Delta H_F(S=1)}{\Delta H_F(S=0)}$
$Au_{0,25}Cu_{0,75}$	- 1.800	- 1.375	1,31
$Au_{0,25}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$	- 1.900	- 1.420	1,34
$Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$	- 2.040	- 1.550	1,32

Nous avons déterminé la valeur, sans signification physique, de ΔH_F pour $S = 0$ qui représenterait l'enthalpie d'un alliage complètement désordonné si l'hypothèse de Bethe $\Delta E = \text{constante}$ était satisfaite, en prolongeant, jusqu'à l'axe $S = 0$, les droites représentant les variations de ΔH_F en fonction de S^2 pour les trois alliages.

Ainsi, dans la totalité de leur domaine monophasé I, les trois alliages satisfont à l'hypothèse de Bethe $\Delta E = \text{constante}$. Nous trouvons $\Delta E = - 600$ cal/liaison gramme pour $AuCu_3$, $\Delta E = - 475$ cal/l. g pour $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ et $\Delta E = - 511$ cal/l. g pour $Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$.

De même, la validité de la seconde hypothèse énergétique de B.W. selon laquelle l'occupation des sites des deux sous-réseaux est parfaitement désordonnée (paragraphe II-2.2.3) est vérifiée aux erreurs d'expériences près. Ce fait n'est pas surprenant. Nous avons vu, en effet, au paragraphe II-2.3.1 que, lorsque le degré d'ordre S est élevé, l'énergie de configuration de l'alliage est nécessairement voisine de l'énergie correspondant à l'entropie maximale. C'est bien le cas pour nos alliages dont les degrés d'ordre en phase I sont toujours supérieurs à 0,65.

Un point très important reste à éclaircir : pour quelle raison les deux alliages ternaires appartenant à la famille $Au_{0,5}Cu_{0,5(1-x)}Ni_{0,5x}$ se comportent-ils comme des alliages binaires ?

Ces alliages ternaires sont du type "stoechiométrique" AB avec des atomes B de natures différentes mais de rayons atomiques très voisins. Leur comportement binaire ne peut s'interpréter que s'il est licite d'étendre la seconde hypothèse de B.W. (paragraphe II-2.2.3) à l'ensemble des atomes de cuivre et de nickel des deux sous-réseaux. Cela revient à dire que nous supposons que les atomes de cuivre et de nickel se répartissent au hasard sur tous les sites non occupés par des atomes d'or. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les observations cristallographiques de Gantois /17 - 18/.

Dans le cadre de cette seconde hypothèse de B.W., nous pouvons évaluer l'énergie de formation ΔE_F de l'alliage ternaire $Au_{0,50}Cu_{0,50}(1-x)Ni_{0,50x}$.

Les probabilités de présence des atomes d'or, de cuivre et de nickel ne dépendent alors que de deux paramètres :

Au/ α	Au/ β	Cu/ α	Cu/ β	Ni/ α	Ni/ β
p	1-p	(1-p)(1-x)	p(1-x)	(1-p)x	px

puisque les probabilités de présence des atomes de cuivre et de nickel sur un même site α ou β sont dans le rapport des concentrations de ces deux métaux dans l'alliage.

En dénombrant les six types de liaison A-B (au lieu de trois dans le binaire (- paragraphe II-2.2.4 b -)), nous trouvons pour ΔE_F relatif à un atome gramme :

$$(II.18) \quad \Delta E_F = 4(1-x)(p^2-p+1)\Delta E_{AuCu} + 4x(p^2-p+1)\Delta E_{AuNi} + 2x(1-x)(-2p^2+2p+1)\Delta E_{CuNi}$$

avec $\Delta E_{AB} = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ rapporté à une liaison gramme.

Examinons les ordres de grandeur présumés des trois termes de cette relation (II.18) en prenant les valeurs de ΔE_{AB} relatives aux alliages binaires telles qu'on peut les déterminer à partir des données des tables /3/. On obtient

$$\Delta E_{AuCu} \simeq - 600 \text{ cal/liaison gramme ; } E_{AuNi} \simeq + 600 \text{ cal/liaison g}$$

$$\text{et } E_{CuNi} \simeq + 120 \text{ cal/liaison g}$$

On trouve que, dans le cas des alliages ternaires à 5 et 2,5 % de nickel que nous

avons étudiés, le terme en ΔE_{CuNi} de la relation (II.18) représente seulement 1 % environ du total des trois termes. De plus, sa variation en fonction de p est négligeable devant celle de ΔE_F , dans le domaine étroit, $0,85 \leq p \leq 1,00$ de variations de p en structure monophasée I.

Il est donc légitime de remplacer la relation (II.18) par la relation approchée :

$$(II.19) \quad \Delta E_F = 4(p^2 - p + 1)\Delta E = (S^2 + 3)\Delta E$$

dans laquelle

$$(II.20) \quad \Delta E = (1-x)\Delta E_{\text{AuCu}} + x\Delta E_{\text{AuNi}}$$

(II.19) est relative à un binaire formé d'atomes A d'or et d'atomes fictifs B intermédiaires entre le cuivre et le nickel qui seraient définis par l'énergie de liaison $\Delta E_{AB} = \Delta E$ de la formule (II.20).

Les alliages ternaires étudiés se comportent bien comme des alliages pseudo binaires au point de vue énergétique.

Nous avons voulu vérifier expérimentalement si la relation (II.20) s'applique à la famille d'alliages ternaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50(1-x)}\text{Ni}_{0,50x}$ s'étendant depuis AuCu ($x = 0$) jusqu'à l'alliage à 10 % de nickel ($x = 0,10$).

Pour cela, nous nous sommes placé dans le cas limite $S = 1$. Nous avons complété les déterminations déjà faites sur AuCu, $\Delta H_F = - 2.155 \pm 15$ cal/at g (paragraphe II-1.1) et pour les deux ternaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$, $\Delta H_F = - 1.900$ cal/at g et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,475}\text{Ni}_{0,025}$, $\Delta H_F = - 2.045$ cal/atome g (Tableau II-3) par des mesures sur les ternaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,425}\text{Ni}_{0,075}$ et $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}$ que nous consignons au tableau II-4.

TABLEAU II-4

Enthalpies de formation pour $S \simeq 1$ des ternaires à 7,5 et 10 at. Ni % dérivés de AuCu

Alliages	$\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,425}\text{Ni}_{0,075}$	$\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}$
		- 1.617 - 1.648 - 1.655 - 1.670 - 1.640 - 1.645 - 1.670
ΔH_F pour $S \simeq 1$ cal/atome g	- 1.786 - 1.780 - 1.807	- 1.617 - 1.648 - 1.655 - 1.670 - 1.640 - 1.645 - 1.670
		ΔH_F pour $S \simeq 1$ cal/atome g
Valeurs moyennes : - 1.790 $\pm$ 15 cal/atome g - 1.650 $\pm$ 15 cal/at g		

Il faut noter que, pour l'alliage à 10 % de nickel qui est le plus chargé en nickel, le terme que l'on néglige lorsqu'on passe de la relation exacte (II.18) à la relation approchée (II.19) (II.20) représente seulement 2,5 % du terme total.

Nous avons porté sur la figure 33 les variations de

$$-\Delta E = \frac{-\Delta H_F(S=1)}{T}$$

en fonction de la teneur en nickel x . Les points obtenus se placent parfaitement sur une droite qui représente l'équation (II.20) avec :

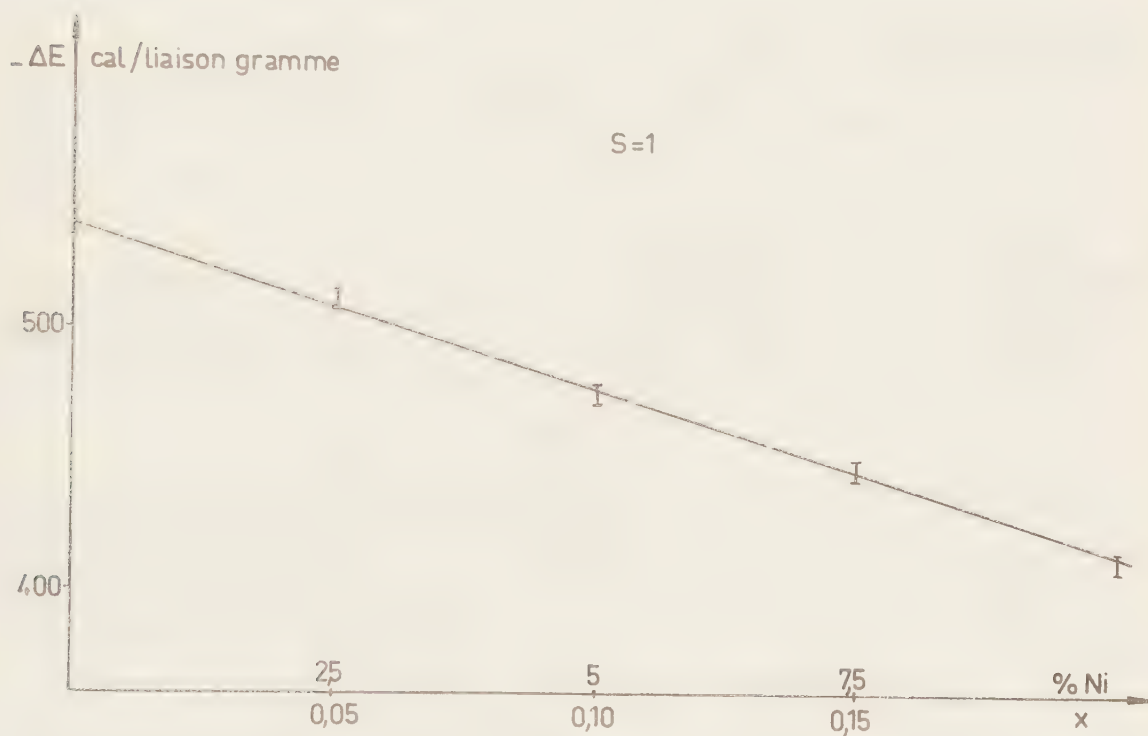


FIGURE 33

Variations du coefficient moyen de Bethe $\Delta E = (1-x)\Delta E_{\text{AuCu}} + x\Delta E_{\text{AuNi}}$ en fonction de la teneur en nickel des alliages ternaires $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50(1-x)}\text{Ni}_{0,50x}$, pour le degré d'ordre $S = 1$.

$$\Delta_{\text{AuCu}}^E = - 539 \pm 4 \text{ cal/liaison gramme}$$

$$\Delta_{\text{AuNi}}^E = + 90 \pm 10 \text{ cal/liaison gramme}$$

Les incertitudes représentent l'erreur d'indication à laquelle il convient d'ajouter l'erreur sur la grandeur de référence (étain et tungstène) pour obtenir l'erreur de précision.

La précision sur la constante Δ_{AuNi}^E est suffisante pour que l'on puisse affirmer que le nickel a un comportement très différent selon qu'il se trouve allié à l'or seul ou intégré à une matrice or-cuivre.

On a en effet $\Delta_{\text{AuNi}}^E \sim + 600 \text{ cal/liaison gramme}$ dans le binaire or-nickel et $\Delta_{\text{AuNi}}^E \sim + 100 \text{ cal/liaison gramme}$ dans le ternaire. L'énergie de répulsion des atomes d'or et de nickel est divisée par six lorsqu'ils se trouvent en présence de très nombreux atomes de cuivre.

Cette propriété permet de mieux comprendre le comportement pseudo-binaire des alliages ternaires or-cuivre-nickel. Nous donnerons au chapitre III une interprétation de cette importante variation du coefficient Δ_{AuNi}^E .

II-3.1.2 Discontinuité de ΔE au cours de la transition (I) $\longrightarrow$ (α).

Nous venons de voir, sur plusieurs alliages, que l'hypothèse énergétique de Bethe, $\Delta E = \text{constante}$, est satisfaite lorsque l'alliage est monophasé en structure I. Le tableau II-5 montre que ce coefficient subit une importante discontinuité lorsque l'alliage passe de la structure ordonnée I à la structure désordonnée $\underline{\alpha}$. Il apparaît en effet sur ce tableau que :

$$(\Delta H_F)_{S=0} \ll (\Delta H_F)_{\alpha^*}$$

$(\Delta H_F)_{S=0}$ est obtenue par extrapolation jusqu'à $S = 0$ des valeurs de ΔH_F obtenues, en phase (I), pour les degrés d'ordre élevés.

$(\Delta H_F)_{\alpha^*}$ est la valeur de ΔH_F pour la phase $\underline{\alpha^*}$ à une température $T_c + \varepsilon$ un peu supérieure à la température critique T_c . A cette température, $\underline{\alpha^*}$ contient encore un résidu d'ordre local à courte distance.

Or, les courbes des figures 26 à 29 montrent que

$$(\Delta H_F)_{\alpha^*} < (\Delta H_F)_{\alpha}$$

$\underline{\alpha}$ représente la phase $\underline{\alpha}$ parfaitement désordonnée aussi bien à courte qu'à grande distance. On la trouve à une température $T \gg T_c$.

TABLEAU II-5

Discontinuité de ΔH_F au passage $(I)_{S=0} \longrightarrow (\alpha^*)$

Alliages	$\frac{\Delta H_F}{T = T_c - \epsilon}$ phase (1) limite	Différence fonction continue de S	$\frac{\Delta H_F}{T = T_c + \epsilon}$ phase $(I)_{S=0}$ (extrapolation)	Différence discontinue dûe à la discontinui- té de E	$\frac{\Delta H_F}{T = T_c + \epsilon}$ phase $(\alpha)^*$
$Au_{0,25}Cu_{0,75}$	- 1.500	125	- 1.375	175	- 1.200
$Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$	- 1.650	230	- 1.420	270	- 1.150
$Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$	- 1.750	200	- 1.550	320	- 1.230

 T_c = Température critique

α^* , phase désordonnée à grande distance possédant un résidu
d'ordre à courte distance aux températures supérieures à T_c .

De ces deux inégalités, on déduit à fortiori :

$$(II.21) \quad (\Delta E)_I \ll (\Delta E)_\alpha$$

car, s'il n'y avait pas de variation de ΔE , il faudrait supposer qu'il se produit, en phase α , un début de démixtion. Cette interprétation n'aurait pas de signification physique et serait en contradiction avec les résultats des études cristallographiques de la phase α /36 - 13/.

La transition $I \longrightarrow \alpha$ est donc accompagnée d'une importante discontinuité des énergies de liaison. Il s'agit donc d'un véritable changement de phase auquel est attachée une chaleur latente de transformation. Cette chaleur latente est très supérieure à l'effet thermique qu'entraînerait la disparition d'un résidu d'ordre à grande distance tel que le conçoivent les théories statistiques qui font intervenir la discontinuité de S mais omettent la discontinuité de ΔE .

De cette discussion ressortent deux importantes conclusions :

a) L'argument le plus souvent avancé pour démontrer la supériorité des théories statistiques à ordre local sur la théorie de B.W. est, qu'au dessus du point critique, le degré d'ordre local ne retombe pas brusquement à la valeur zéro comme le fait le degré d'ordre à grande distance $\underline{S}$. On en déduit très souvent que ces théories à ordre local donnent une représentation beaucoup plus correcte des phénomènes de part et d'autre de la température critique.

Cependant, le tableau II-5 montre clairement que la variation d'énergie due à la seule discontinuité de $\underline{\Delta E}$ est nettement plus importante que ne le serait une variation d'énergie de configuration qui conserverait ΔE . Or, dans leur forme actuelle, aucune des théories statistiques ne tient compte de ce terme important. La correspondance entre ces théories et l'expérience ne saurait être que très qualitative dans le cas des alliages que nous avons étudiés.

b) Si l'on exprime l'énergie interne de configuration en prenant comme référence l'état parfaitement désordonné à la place de l'état parfaitement ordonné, on obtient, à la place de la relation (II.6), la relation (II.22) symétrique de celle-ci :

$$(II.6) \quad E(S) - E(1) = 4r(1 - r) \Delta E(S^2 - 1)$$

$$(II.22) \quad E(S) - E(0) = 4r(1 - r) \Delta E S^2$$

Alors que la relation (II.6) est parfaitement vérifiée par l'expérience, la relation (II.22) ne l'est pas à cause de la discontinuité de $\underline{\Delta E}$ au voisinage de la température critique.

Il faut rapprocher la dualité du processus énergétique que nous avons mise en évidence de la dualité de la cinétique de mise en ordre révélée par les travaux de Gantois /13 et 23/.

D'après cet auteur, la transformation biphasée $(I) \longrightarrow (\alpha)$ est lente car une simple trempe à l'air suffit pour conserver le rapport des phases $\frac{[I]}{[\alpha]}$ d'équilibre en domaine biphasé. Par contre, la transformation par variation du degré d'ordre à grande distance $\underline{S}$ en phase unique $\underline{I}$ est rapide, puisque seule la trempe à l'eau permet de ramener, à la température ordinaire, l'état d'ordre d'équilibre à la température initiale de trempe.

Nous montrerons au chapitre III que la transition $I \longrightarrow \alpha$ est accompagnée d'un réarrangement électronique comparable à celui que met en jeu une réaction chimique.

II-3.1.3 Cas du binaire AuCu

La figure 33 montre que pour $S = 1$ l'alliage binaire AuCu appartient bien à la famille des alliages ternaires $Au_{0,50}Cu_{0,50(1-x)}Ni_{0,50x}$: c'est bien le terme particulier $x = 0$ de cette famille. Pourtant, la figure 32 montre que l'enthalpie de formation de cet alliage n'est plus proportionnelle à S^2 dès que S est inférieur à 0,97. Elle a des valeurs qui s'écartent notablement de la loi linéaire en S^2 à la limite supérieure d'existence de la phase unique I mais paraît s'en rapprocher vers les degrés d'ordre élevés.

Nous pensons qu'il faut rattacher ce comportement enthalpique anormal de l'alliage AuCu en phase I à sa tendance à former des antiphases périodiques II. Nous développerons cette idée au chapitre III. Réciproquement, les trois alliages dont les variations d'enthalpie suivent la loi en S^2 (figure 32) ne forment pas d'antiphases périodiques.

Comme les trois alliages précédemment étudiés, l'alliage équiatomique AuCu subit une importante discontinuité de ΔE lors de son passage en phase désordonnée α . La figure 32 montre en effet que, pour un degré d'ordre à grande distance S donné, l'énergie de formation de la phase AuCu I reste toujours supérieure, en valeur absolue, à celle de l'alliage ternaire à 2,5 at. % de nickel. S'il n'existait pas une discontinuité de ΔE au passage en phase α , AuCu I ne devrait pas atteindre une enthalpie inférieure, en valeur absolue à 1.550 cal/atome g. Or nous trouvons, à la température $T_c + \epsilon$, $|H_F| = 1.300$ cal/atome g.

II-3.2 Comportement entropique des alliages

II-3.2.1 Signification de l'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} \frac{d\Delta H_F}{T}$

L'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} \frac{T_2 d\Delta H_F}{T}$ représente, entre les températures T_1 et T_2 l'excédent de la variation d'entropie de l'alliage sur la variation d'entropie des métaux qui le composent. Aux températures trop basses pour que la mise en désordre s'amorce, on observe que l'enthalpie de formation de l'alliage est indépendante de la température : lorsque $S = 1$, l'alliage obéit à la loi de Kopp. Ce fait est d'ailleurs confirmé par les mesures directes de chaleur spécifique [1, 37, 38]. L'intégrale $\int_{T_1}^{T_2} \frac{T_2 d\Delta H_F}{T}$ est donc nulle.

Aux températures plus élevées, cette intégrale représente l'excédent de variation d'entropie de l'alliage dû, d'une part à l'abaissement du degré d'ordre (terme entropie de configuration), d'autre part à l'évolution corrélative de la température caractéristique de vibration (terme entropie de vibration).

Or, au paragraphe II-3.1.1, nous avons assimilé $\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H_F$ à la variation d'enthalpie de configuration de l'alliage en négligeant le terme enthalpique de vibration. Nous allons justifier cette approximation en montrant qu'aux températures relativement élevées où nous opérons, ce terme est effectivement négligeable devant le terme de configuration. Comme l'ont fait remarquer Nix et Shockley /24/, cette propriété est liée au fait qu'à ces températures, les chaleurs spécifiques ont pratiquement atteint leur valeur limite.

Calcul de la variation d'énergie de vibration liée à une modification de la température d'Einstein.

Nous admettons que l'état vibratoire de l'alliage peut être représenté par une seule fréquence caractéristique et nous nous placerons dans le modèle d'Einstein qui, aux températures élevées, est aussi satisfaisant que celui de Debye. Nous allons d'abord calculer la variation de $\underline{U}$, énergie de vibration.

$$U = \frac{1}{2} R \theta_E + \frac{3R\theta_E}{\exp(\frac{\theta_E}{T}) - 1}$$

θ_E est la température d'Einstein de l'alliage. Posons $x = \frac{\theta_E}{T}$

$$\frac{\partial U}{\partial \theta_E} = \frac{1}{2} R + \frac{3R}{\exp(x)-1} - \frac{3Rx \exp(x)}{\exp(x) - 1^2}$$

Développons en série par rapport à x :

$$\frac{\partial U}{\partial \theta_E} = \frac{1}{2} Rx - \frac{1}{60} Rx^2 + \dots$$

Dans nos expériences, x est inférieur à 0,5 :

$$\Delta U \simeq \frac{1}{2} R \frac{\theta_E}{T} \Delta \theta_E \quad \text{avec} \quad \frac{\theta_E}{T} < \frac{1}{2}$$

Et finalement :

$$(II.23) \quad \Delta U < \frac{R\Delta\theta_E}{4} \text{ calories}$$

Nous montrerons au paragraphe II-3.2.3 que $\Delta\theta_E$ reste inférieur à 30°K dans tout le domaine d'existence de la phase I. ΔU reste donc inférieure à 15 calories d'après (II.23). Cette variation de l'énergie de vibration est petite par rapport aux 250

à 300 calories qui mesurent la variation de l'énergie de configuration.

L'enthalpie est pratiquement insensible aux variations de la température caractéristique de vibration.

Entropie de vibration

Une démonstration partiellement intuitive de Nix et Shockley /24/ établit que la variation $\Delta\varphi_v$ d'entropie de vibration liée à l'accroissement de la valeur θ_D à la valeur θ'_D de la température de Debye vaut :

$$(II.24) \qquad \Delta\varphi_v = 3R \operatorname{Log} \frac{\theta_D}{\theta'_D}$$

Nous allons faire une démonstration plus rigoureuse qui conduit à une expression sensiblement équivalente.

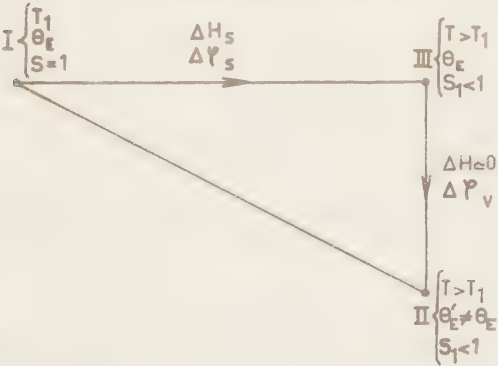
Nous considérons l'alliage dans un état d'équilibre initial I défini par les valeurs S = 1 du degré d'ordre, θ_E de la température caractéristique d'Einstein et T_1 de la température puis dans un état d'équilibre final II défini par les valeurs $S_1 < 1$, $\theta'_E \neq \theta_E$ et $T > T_1$ des mêmes paramètres. Nous supposons que l'on puisse aller de l'état I à l'état II soit par un trajet direct $I \longrightarrow II$ réversible, soit en passant par l'état intermédiaire fictif III défini par les valeurs $S_1 < 1, \theta'_E = \theta_E$ et $T > T_1$ des trois paramètres que nous considérons (schéma ci-après).

La transformation $I \longrightarrow III$ consomme toute l'enthalpie et toute l'entropie φ_S de configuration. La transformation $III \longrightarrow II$ est isenthalpique et consomme uniquement de l'entropie de vibration φ_v . Si nous appelons $\Delta\varphi_v$ la variation

d'entropie de vibration identique dans le trajet $I \longrightarrow II$ et le trajet $III \longrightarrow II$, nous pouvons écrire

$$\Delta\varphi_v = \varphi_v(II) - \varphi_v(I) = \varphi_v(II) - \varphi_v(III)$$

Pour calculer $\varphi_v(II) - \varphi_v(III)$ pour la transformation isenthalpique et isentropique de configuration, nous dérivons par rapport à θ_E la relation :



$$\varphi_v = 3R \left[\frac{\theta_E}{T} \frac{1}{\exp \frac{\theta_E}{T} - 1} - \text{Log} \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_E}{T} \right) \right) \right]$$

Nous posons encore :

$$x = \frac{\theta_E}{T}$$

Il vient :

$$\frac{\partial \varphi_v}{\partial \theta_E} = - \frac{3R}{T} \frac{x \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}$$

Nous développons en série par rapport à x :

$$\frac{\partial \varphi_v}{\partial \theta_E} = - \frac{3R}{T} \left[1 - \frac{x^2}{12} + \frac{1}{240} x^4 + \dots \right]$$

Application numérique

Pour l'alliage stoechiométrique AuCu_3 , la température de Debye est $\theta_D = 280^\circ\text{K} / 22$ ce qui donne $\theta_E = 210^\circ\text{K}$ pour la température d'Einstein. Au dessus de la température de 200°C , soit 473°K , $x = \frac{\theta_E}{T}$ est inférieure à $\frac{1}{2}$ et le second terme du développement ne représente déjà plus que 2 % du terme principal.

On a donc :

$$\Delta \varphi_v \approx - 3 R \frac{\Delta \theta_E}{\theta_E} \quad (\text{II.25})$$

Relation équivalente à (II.24)

II-3.2.2 Calcul numérique de l'intégrale $\int_{T_1}^{T_0} \frac{d H_F}{T}$

L'intégrale :

$$\varphi(S_0) - \varphi(1) = \int_{T_1}^{T_0} \frac{d H_F}{T} \quad (\text{II.26})$$

représente la somme de la variation $\Delta \varphi_S$ de l'entropie de configuration et de l'excédent $\Delta \varphi_v$ d'entropie de vibration par rapport aux métaux purs.

Comme l'alliage obéit à la loi de Kopp dans le domaine de température pour lequel $S = 1$, on peut choisir, pour la limite inférieure T_1 de l'intervalle d'intégration, n'importe quelle température $T(1)$ appartenant à ce domaine. La limite supérieure est la température $T(S_0)$ pour laquelle l'alliage

possède, à l'équilibre, le degré d'ordre S_0 . L'application directe de la relation (II.26) se heurte, sur le plan de la précision, à des difficultés d'ordre graphique portant à la fois sur la dérivation $c = \frac{d\Delta H_F}{dT}$ et sur l'intégration graphique de la fonction $\frac{c}{T}$. Nous évitons ces difficultés en intégrant par parties :

$$(II.27) \quad \int_{T(1)}^{T(S_0)} \frac{d\Delta H_F}{T} = \int_{T(1)}^{T(S_0)} \frac{d[\Delta H_F(S) - \Delta H_F(1)]}{T} \\ - \frac{\Delta H_F(S_0) - \Delta H_F(1)}{T(S_0)} + \int_{T(1)}^{T(S_0)} \frac{\Delta H_F(S) - \Delta H_F(1)}{T^2(S)} dT$$

En posant $\Delta H = \Delta H_F(S) - \Delta H_F(1) = \Delta H_F(T) - \Delta H_F(T_1)$, nous obtenons :

$$(II.28) \quad \varphi(T) - \varphi(T_1) = \frac{\Delta H}{T} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

Le tableau II-6 montre que le terme intégral de la relation (II.28) n'est qu'un terme correctif assez faible pour que l'on puisse tolérer une certaine imprécision.

II-3.2.3 Comportement entropique des alliages en phase unique I

Pour éprouver l'hypothèse entropique (paragraphe II-2.3.2) utilisée implicitement par toutes les théories statistiques y compris la théorie de B.W., nous comparons les valeurs de $\Delta\varphi = \varphi(S) - \varphi(1)$ figurant au tableau II.6 avec celles que donne la relation (II.15) pour l'alliage AuCu_3 et la relation (II.16) pour les trois alliages de type AuCu .

L'application de cette dernière relation aux deux alliages ternaires de type $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}(1-x)\text{Ni}_{0,50x}$ se justifie de la manière suivante :

nous avons montré au paragraphe II-3.1.1 que la deuxième hypothèse énergétique de la théorie de G.B.W. selon laquelle l'entropie est maximale pour un degré d'ordre $\underline{S}$ donné (figure 31) s'applique à l'ensemble des atomes de cuivre et de nickel des deux sous-réseaux. Pour un degré d'ordre $\underline{S}$ donné, le nombre de configurations de l'alliage ternaire est donc égal à celui du binaire AuCu multiplié par la constante

$$\frac{(1-x)N/2}{N/2} = \frac{xN/2}{N/2}$$

Il résulte, pour le ternaire, une augmentation constante de l'entropie par rapport à celle du binaire. Cette augmentation indépendante du degré d'ordre $\underline{S}$ n'intervient

TABLEAU II.6

Variation d'entropie de mise en désordre

Alliages	Phase	$\theta^{\circ}\text{C}$	ΔH cal/at g	$\Delta H/T$ cal/at g $\times^{\circ}\text{K}$	$\int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dt$ cal/at g $\times^{\circ}\text{K}$	$\Delta \varphi$ cal/atome g $\times^{\circ}\text{K}$
$\text{Au}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}$	I	250	50	0,096	0,004	0,10
		275	70	0,128	0,009	0,14
		300	95	0,166	0,016	0,17
		325	125	0,209	0,025	0,23
		350	160	0,257	0,033	0,29
		375	235	0,363	0,045	0,41
		380	270	0,414	0,048	0,46
		385	310	0,471	0,051	0,52
	α	390	600	0,905	0,058	0,96
		450	730	1,01	0,142	1,14
entropie théorique maximale de configuration						1,12
$\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	I	250	60	0,115	0,010	0,125
		275	85	0,155	0,016	0,14
		300	120	0,210	0,024	0,23
		325	145	0,243	0,034	0,28
		350	175	0,281	0,045	0,32
		360	185	0,293	0,048	0,34
		370	200	0,312	0,051	0,36
		376	215	0,333	0,054	0,39
	II	385	250	0,380	0,062	0,44
		400	350	0,520	0,071	0,59
		410	450	0,659	0,086	0,74
	α	415	845	1,23	0,09	1,33
		450	895	1,24	0,14	1,38
entropie théorique maximale de configuration						1,38
$\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,475}\text{Ni}_{0,025}$	I	200	45	0,078	0,005	0,08
		250	75	0,143	0,015	0,16
		275	95	0,173	0,023	0,19
		300	110	0,192	0,031	0,22
		325	130	0,217	0,039	0,25
		350	155	0,249	0,048	0,30
		370	185	0,288	0,057	0,34
		380	220	0,337	0,061	0,40
		385	245	0,372	0,064	0,43
		390	275	0,415	0,068	0,48
	α	410	825	1,21	0,08	1,29
		450	900	1,245	0,18	1,42
		entropie théorique maximale de configuration				
$\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$	I	250	50	0,096	0,004	0,10
		275	70	0,128	0,009	0,14
		300	90	0,157	0,015	0,17
		325	110	0,186	0,022	0,21
		350	140	0,225	0,030	0,25
		360	160	0,253	0,035	0,29
		370	190	0,296	0,039	0,33
		380	250	0,383	0,044	0,43
	α	400	760	1,13	0,06	1,19
		450	820	1,135	0,15	1,28
entropie théorique maximale de configuration						1,38

pas dans $\Delta\varphi = \varphi(S) - \varphi(1)$ relative au ternaire.

La figure 34 révèle effectivement, pour les phases uniques I de tous les alliages étudiés, une entropie négative de vibration extrêmement importante. Elle correspond à une augmentation de la température d'Einstein lorsque le degré d'ordre diminue.

L'hypothèse entropique (II-2.3.2) n'est pas acceptable : on ne peut pas négliger la variation d'entropie de vibration devant la variation d'entropie de configuration.

Le tableau II-7 donne les variations relatives maximales des températures d'Einstein pour les quatre alliages étudiés.

TABLEAU II-7

Valeurs maximales des excédents d'entropie de vibration.

Alliage	$\Delta\varphi_v$ cal/°K · atome g	$\frac{100 \Delta\theta_E}{\theta_E}$
Au _{0,25} Cu _{0,75}	- 0,275	+ 4,6
Au _{0,50} Cu _{0,50}	- 0,25	+ 4,1
Au _{0,50} Cu _{0,475} Ni _{0,025}	- 0,80	+ 13
Au _{0,50} Cu _{0,45} Ni _{0,05}	- 0,80	+ 13

θ_E , température caractéristique d'Einstein

II-3.2.4. Comportement entropique des alliages en phase désordonnée

Rayne /39/ et Bowen /40/ ont étudié, indépendamment l'un de l'autre et par des méthodes différentes, le comportement, à très basse température, de la phase stable AuCu₃I et de la phase métastable, conservée par trempe, AuCu₃α. Bien que leurs résultats soient très différents, en valeur absolue, ces deux auteurs ont trouvé que la température de Debye est plus basse, en phase désordonnée α qu'en phase ordonnée I. La différence de ces deux températures serait, en valeur relative, de l'ordre de $\frac{\Delta\theta_D}{\theta_D} = - 2,5 \%$ /39/. Nous avons cru tout d'abord /34/ que nos propres observations (paragraphe II-3.2.3) étaient en contradiction avec ces résultats.

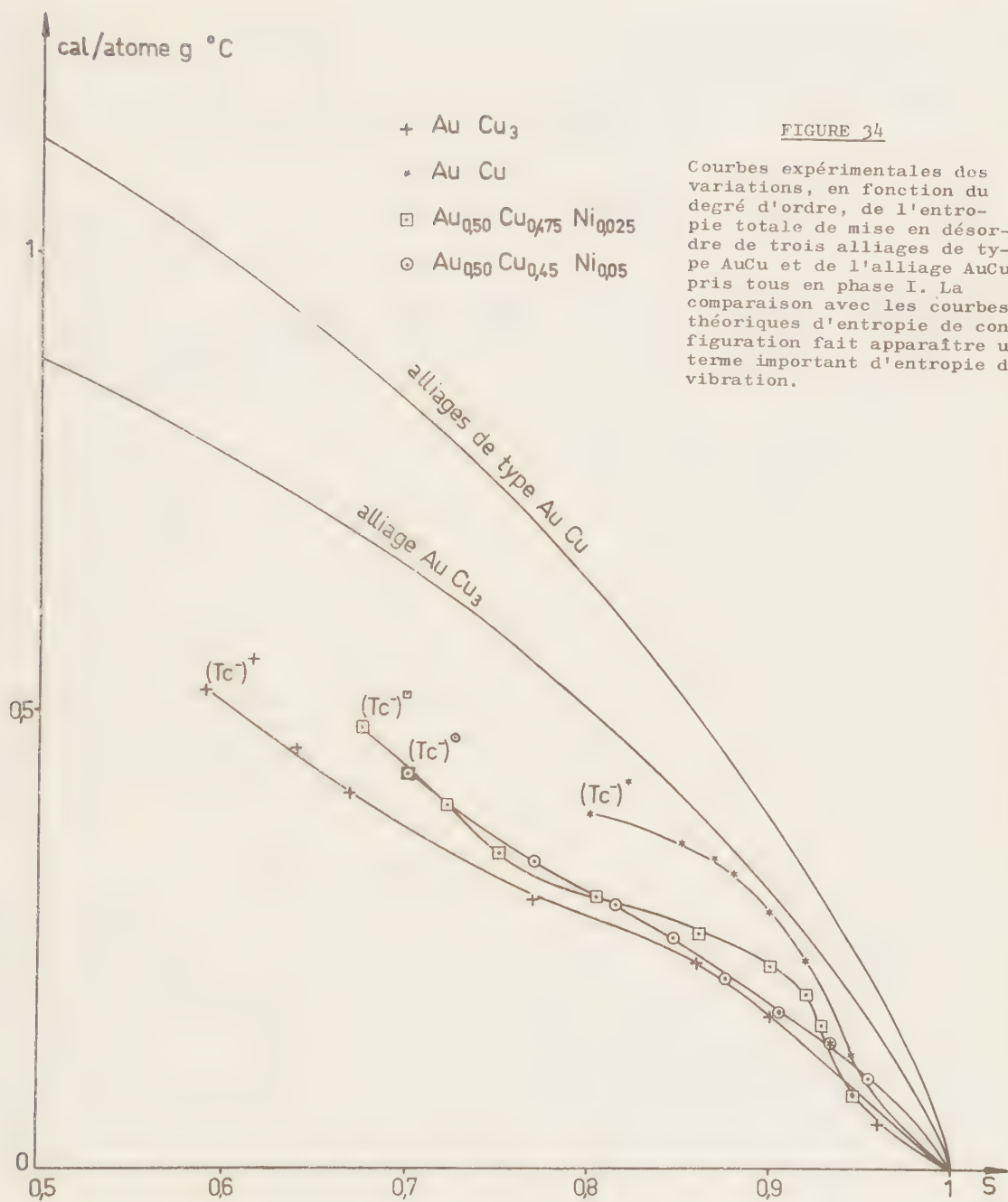


FIGURE 34

Courbes expérimentales des variations, en fonction du degré d'ordre, de l'entropie totale de mise en désordre de trois alliages de type AuCu et de l'alliage AuCu₃ pris tous en phase I. La comparaison avec les courbes théoriques d'entropie de configuration fait apparaître un terme important d'entropie de vibration.

En réalité, si l'on analyse soigneusement les phénomènes qui accompagnent la transition $(I) \rightarrow (\alpha)$, on se rend compte que cette contradiction est apparente et que la confrontation de nos résultats avec ceux de Rayne et Bowen apporte une nouvelle preuve de la dualité du processus de mise en désordre.

La figure 34 montre que l'entropie négative de vibration croît lorsque le degré d'ordre de la phase $AuCu_3I$ diminue ce qui signifie que la température caractéristique de vibration croît. Le tableau II-6 met en évidence une importante augmentation de l'entropie totale au cours de la transition $I \rightarrow \alpha$ et montre que, dès $450^\circ C$, l'entropie totale de la phase α atteint ou dépasse la valeur de l'entropie maximale de configuration. Ce fait prouve que la température de Debye de la phase $AuCu_3\alpha$ désordonnée est devenue plus petite que celle de la phase $AuCu_3I$ à ordre maximal.

On peut donc représenter schématiquement les variations de la température de Debye θ_D en fonction de la température T par la courbe ci-contre : lorsque T tend vers la valeur limite 1, la température de Debye tend vers θ_D . Elle croît de $\Delta\theta_D$, par rapport à cette valeur, lorsque la température croît ou, en d'autres termes, que le degré d'ordre de la phase I décroît. A la température critique T_c , elle tombe brusquement à une valeur voisine ou plus vraisemblablement légèrement inférieure à sa valeur initiale.



Dans le cas de l'alliage $AuCu$, on peut utiliser les résultats des mesures de Orr /15/ qui donne une valeur limite de $1,55 \text{ cal}/^\circ K$ pour l'entropie de mise en désordre de $AuCu\alpha$ à $525^\circ C$. Si l'on tient compte du décalage systématique qui existe, dans le domaine des basses températures, entre les valeurs de cet auteur et les nôtres, on peut estimer à $1,42 \text{ cal}/^\circ K$ cette valeur limite. Elle serait donc très voisine de la valeur théorique de l'entropie maximale de configuration soit $1,38 \text{ cal}/^\circ K$, que nous avons fait figurer sur le tableau II-6. La température de Debye de la phase $AuCu$ de haute température serait donc effectivement très voisine de celle que l'on observe, à basse température, pour la phase $AuCuI$ à ordre maximal.

Notons que le tableau II-6 met également en évidence une brusque décroissance de l'entropie totale pour la transition $II \longrightarrow \alpha$ de l'alliage binaire équiatomique AuCu et pour la transition $I \longrightarrow \alpha$ des alliages ternaires $Au_{0,50}Cu_{0,475}Ni_{0,025}$ et $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ qui en dérivent.

II-3.2.5 Influence de l'entropie négative de vibration sur les températures de mise en désordre des alliages

Nous avons vu au paragraphe II-3.2.1 que l'enthalpie d'un alliage varie, en fonction de S , d'une façon pratiquement indépendante de la température à laquelle se fait la transformation. Il n'en est pas de même pour l'entropie. Comme l'entropie de mise en désordre croît moins vite, avec la température, que l'entropie de configuration et que la chaleur atomique de vibration ne peut pas croître, le retard entropique ne peut provenir que d'un décalage du phénomène de mise en désordre du côté des hautes températures.

Ainsi, la théorie de B.W. prévoit que pour l'alliage AuCu₃

$$\frac{RT_c}{E_o} = 2,19$$

$E_o = 0,75 \Delta E$ représente l'énergie totale de mise en désordre, T_c la température critique.

Il ne faut pas inclure dans E_o la discontinuité de ΔE à la transition $I \longrightarrow \alpha$ puisque les théories n'en tiennent pas compte.

On a, d'après la courbe de la figure 32 relative à AuCu₃
 $E_o = 450 \text{ cal/atome g}$ ce qui donnerait pour la température critique $T_c = \frac{2,19}{1,99} \times 450 = 495^\circ\text{I}$
 au lieu de 661°K .

Les calculs de Peierls /30/ qui donnent $\frac{RT_c}{E_o}$ voisin de 1,25 et ceux de Yang /33/ qui attribuent à $\frac{RT_c}{E_o}$ la valeur 1,097 s'écarteraient encore plus de la réalité expérimentale.

L'entropie de vibration a une influence retardatrice sur les phénomènes de mise en désordre des alliages que nous avons étudiés.

II-4 Application quantitative de la théorie des fluctuations de phases de Brody-

Bartenev à la transition $\text{AuCu}_3\text{I} \longrightarrow \text{AuCu}_3\alpha$.

Nous avons signalé au paragraphe II-1.1 que l'enthalpie de l'alliage stoechiométrique AuCu_3 ne subit pas une discontinuité franche, à une température unique, mais varie de façon continue avec, toutefois, une pente élevée, au voisinage de 388°C . Nous avons pourtant démontré au paragraphe II-3.1.2 que la transition $\text{I} \longrightarrow \alpha$ s'accompagne d'une discontinuité du coefficient ΔE de Bethe et qu'elle est, de ce fait, du premier ordre.

Gantois /42/ qui a observé un phénomène tout à fait analogue de variation continue de l'intensité des raies de surstructure a pu montrer par l'étude du fond continu de diffusion des rayons X (dû, en grande partie au désordre de substitution), que la transition $\text{AuCu}_3\text{I} \longrightarrow \text{AuCu}_3\alpha$ se fait en réalité par l'intermédiaire d'une zone biphasée $\alpha + \text{I}$. Il observe ce domaine biphasé entre 383 et 388°C . Selon Pianelli /48/ qui ne disposait pas encore d'une méthode capable de mettre en évidence cette zone biphasée, l'alliage stoechiométrique AuCu_3 correspond bien, sur le diagramme binaire, au sommet de la courbe de disparition de la phase I. Nous soulevons ainsi le problème déjà posé pour la composition AuCu par Jehanno /41/ puis par Gantois /13/ de la séparation des lignes de conjugaison en leur maximum.

D'autre part, Sykes et Jones /1/, Hirabayashi, Nagasaki et Kōno /37/ ainsi que Lo Sacco /38/ ont mesuré les chaleurs spécifiques de l'alliage AuCu_3 . Ces auteurs ont trouvé des pics de chaleur spécifique si élevés qu'ils ne représentent évidemment pas les ordres de grandeurs des chaleurs spécifiques de configuration. Tous ces faits trouvent une interprétation quantitative dans la théorie des fluctuations de phases de Brody-Bartenev /43-44-45-46/ dont nous donnons ici une version légèrement modifiée.

II-4.1 Nouvel exposé de la théorie de Brody-Bartenev

II-4.1.1. Possibilité thermodynamique de fluctuations réversibles, autour d'une position moyenne, d'un système en équilibre statistique avec un milieu isolé et isolé

Dans tout ce qui suit, nous nous proposons d'étudier les conséquences qu'entraînent des fluctuations sur la structure d'équilibre d'un système. Pour appliquer les principes de la thermodynamique, nous ne pouvons pas prendre les fonctions d'état caractéristiques du système puisqu'elles subissent des fluctuations.

Nous définissons donc un système de référence, extérieur au système, auquel nous imposons la condition de former avec lui un système isolé. Dans ces conditions, le second principe s'exprime par l'inégalité :

$$(II.29) \quad \Delta\varphi + \Delta\varphi_o \geq 0$$

en désignant par $\Delta\varphi$ une variation d'entropie du système et par $\Delta\varphi_o$ la variation concomitante d'entropie de l'extérieur.

Désignons par p_o et T_o la pression et la température du milieu extérieur, par $\Delta V = - \Delta V_o$ la variation de volume que subit le système (ou l'extérieur) au cours d'une évolution du système entre deux états donnés. La variation ΔE d'énergie du système au cours de cette transformation peut s'écrire :

$$(II.30) \quad \Delta E = - p_o \Delta V - T_o \Delta\varphi_o$$

puisque cette variation d'énergie est indépendante du chemin parcouru, donc égale à celle que mettrait en jeu une transformation réversible.

Nous supposons que les fluctuations de température du système sont faibles en valeur relative *. L'inégalité (II.29) peut s'écrire :

$$(II.31) \quad T \Delta\varphi + T_o \Delta\varphi_o \geq 0$$

Le signe "égal" correspond à une transformation réversible. Pour la variation ΔG d'enthalpie libre du système, on a, compte tenu de (II.30) et (II.31) :

$$(II.32) \quad \Delta G - p_o \Delta V - T_o \Delta\varphi_o - T \Delta\varphi \leq 0$$

L'égalité correspond à une transformation réversible. L'équilibre est atteint pour G minimum.

Les courbes I, I' et II, II' de la figure 35 représentent les variations, en fonction de la température, de l'enthalpie libre G de deux phases I et II appartenant au même système bivariant supposé maintenu à pression constante.

L'inégalité (II.32) entraîne les deux propriétés suivantes :

a) Le chemin d'équilibre est IOII'. Aux températures inférieures à T_c , la phase I est stable et la phase II métastable. C'est la situation inverse qui se produit aux températures supérieures à T_c .

* On peut estimer à moins de 1 % l'écart relatif entre T et T_o .

b) Le retour à l'équilibre à partir d'un état hors d'équilibre représenté par le point A (figure 35) se fait nécessairement à enthalpie libre décroissante. Le point A est donc situé au dessus de la ligne brisée IOII'.

Recherchons maintenant dans quelles conditions pourrait se former dans une petite partie du système et surtout être entretenu par un processus de fluctuations de phases, l'état hors d'équilibre A d'enthalpie moyenne $\bar{G}_A$ et de température moyenne T_A .

Pour que cet état puisse s'entretenir, il faut que les fluctuations d'enthalpie libre autour de la valeur moyenne $\bar{G}_A$ soient réversibles car, dans le cas contraire, l'enthalpie moyenne $\bar{G}$ de l'ensemble du système diminuerait (inégalité (II.32)). On se trouve donc, pour l'ensemble du système, dans le cas d'égalité $\Delta \bar{G} = 0$ de la relation (II.32). Cette égalité n'implique pas que les différentes parties du système, prises séparément, conservent une enthalpie libre constante. Cette condition ne porte que sur l'ensemble du système.

Les états des différentes parties du système qui concourent à la formation de l'état hors d'équilibre A peuvent être représentés par des arcs de courbe tels que $S_1 S_2$ pour les états de la phase I stable et $M_1 M_2$ pour les états de la phase II métastable (figure 35). Pour concrétiser, nous avons représenté schématiquement sur la figure 36 une fluctuation à deux sous-systèmes isothermes conservant l'enthalpie moyenne $\bar{G}_A$

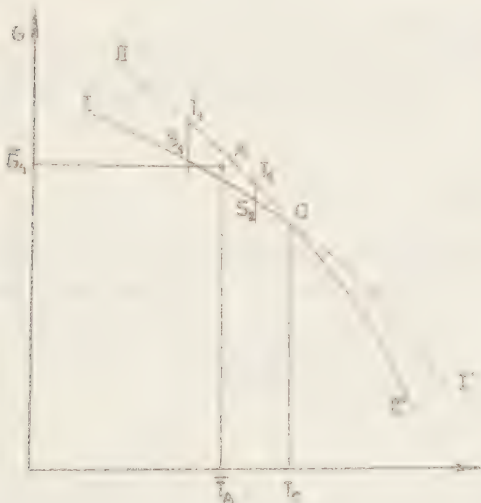


FIGURE 35

Position d'un état moyen de fluctuations A par rapport aux potentiels chimiques de deux phases, I stable et II métastable, au voisinage d'une transition du premier ordre.

Répartition statistique de l'excès d'enthalpie libre

Nous limiterons notre exposé au cas particulier envisagé par Bartenev.

Nous supposons qu'il existe dans le système un nombre N constant d'ilôts de phase métastable. Ces ilôts croissent et décroissent de façon aléatoire.

Divisons le système en N sous-systèmes contenant chacun un seul ilôt métastable. Nous caractérisons l'état de déséquilibre d'un sous-système par l'écart ΔG_i de son enthalpie libre à son enthalpie libre d'équilibre G_0 à la température T_0 du milieu extérieur. Appelons n_i le nombre de sous-systèmes caractérisés par la même valeur de ΔG_i . Nous formons ainsi p groupes de sous-systèmes.

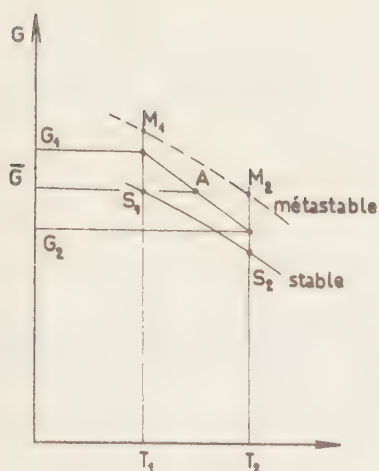


FIGURE 36

Schéma d'un état de fluctuations à deux sous-systèmes 1 et 2.

Les égalités suivantes sont satisfaites simultanément.

$$(II.33) \quad \sum_1^P n_1 = N$$

$$(II.34) \quad \sum_1^P n_1 \Delta G_1 = \bar{G}_A - G_0$$

$$(II.35) \quad W = \frac{N}{\prod_1^P n_1!}$$

$\bar{G}_A - G_0$ est une constante puisque nous supposons que les fluctuations sont réversibles.

$\underline{W}$ est le nombre de complexions du système

L'équilibre statistique correspondant à la valeur moyenne $\bar{G}_A$ est atteint lorsque W est maximum.

On a donc :

$$d \log W = - d \sum_1^P (n_1 \log n_1 - n_1) = 0$$

$$d \sum_1^P n_1 = 0 \quad (\text{d'après II.33})$$

$$d \sum_1^P n_1 \Delta G_1 = 0 \quad (\text{d'après II.34})$$

Pour obtenir une relation entre n_k et ΔG_k , on forme la combinaison linéaire et homogène la plus générale de ces trois équations différentielles en introduisant deux coefficients constants $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ (multiplicateurs de Lagrange) :

$$(II.36) \quad d \sum_1^P n_1 \log n_1 + (\alpha - 1) n_1 + \beta n_1 \Delta G_1 = 0$$

Comme les dn_1 virtuels sont indépendants, l'équation (II.36) est équivalente à p équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial n_k} \sum_1^P (n_1 \log n_1 + (\alpha - 1) n_1 + \beta n_1 \Delta G_1) = 0$$

avec $k = 1, 2, \dots, p$

soit, finalement :

$$\log n_k = -\alpha - \beta \Delta G_k$$

ou

$$(II.37) \quad n_k = N_0 \exp(-\beta \Delta G_k)$$

La constante No est une constante de normalisation qui n'intervient pas par la suite.

Nous allons montrer d'autre part que β est bien le coefficient $\frac{1}{kT}$ de la statistique de Boltzmann.

$$(II.38) \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Démonstration de (II.38)

Différentions (II.34) en supposant qu'il se produit une variation $d\bar{G}_A$ de l'enthalpie libre du système :

$$(II.39) \quad d\bar{G}_A = \sum n_i d\Delta G_i + \sum \Delta G_i dn_i$$

Identifions terme à terme cette expression avec

$$(II.40) \quad d\bar{G}_A = dH - Td\psi$$

qui est l'expression de définition de l'enthalpie libre à l'échelle macroscopique. Cette identification terme à terme se justifie par le fait que si $(dn_i)_{i=1, 2, \dots, p} = 0$ le nombre de complexions ne change pas et la transformation est isentropique.

On peut donc écrire :

$$(II.41) \quad d\psi = - \frac{1}{T} d \sum \Delta G_i dn_i$$

Si l'on écrit la relation de Boltzmann $d\psi = k d \log W$ et tient compte de la relation (II.35), on obtient :

$$d = k \sum \log n_i dn_i$$

$\underline{n_i}$ est donné par la relation (II.37), soit :

$$(II.42) \quad d\psi = - k\beta \sum \Delta G_i dn_i$$

L'identification de (II.41) et de (II.42) donne la relation que nous avons annoncée :

$$(II.38)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

La probabilité d'existence d'un sous système ayant subi une variation d'enthalpie libre ΔG par rapport à l'enthalpie libre d'équilibre à la température T_0 du milieu extérieur est donc :

$$(II.43) \quad p_{\Delta G} = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right)}$$

Cette relation (II.43) est le point de départ de toutes les théories de fluctuations de phases. Elle avait été utilisée pour la première fois par Einstein en 1906.

La première application quantitative aux phénomènes anormaux que l'on observe au voisinage des températures de transition ordre $\longleftrightarrow$ désordre d'une théorie de fluctuations de phases analogue à celle que nous venons d'exposer, semble revenir à Borelius /50/. Pour expliquer "l'adoucissement" de la discontinuité d'énergie observée au voisinage du point critique dans les laitons β , cet auteur utilise en effet une théorie dont le point de départ est l'équation (II.43). Il semble cependant que, dans son esprit, les fluctuations à considérer étaient des fluctuations du degré d'ordre local autour de sa valeur moyenne. Borelius n'en arrive pas moins à la conclusion que, dans le laiton β , des domaines d'environ 1.200 atomes fluctuent indépendamment les uns des autres. Ces domaines rappellent bien les quantum de transition de Bartenev (paragraphe II-4.1.2).

II-4.1.2 Calcul du rapport α de la quantité de phase métastable à la quantité totale de matière

Pour calculer α , Bartenev /43-44/ suppose que la probabilité d'existence d'un système hors d'équilibre est proportionnelle à $\exp f\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$ et il détermine f à l'aide d'une équation fonctionnelle. Nous pensons avec Brody /49/ qu'il n'est pas nécessaire de chercher, pour la probabilité, une expression d'une forme différente de celle de Boltzmann (II.43). Nous retrouvons, en effet, des équations très voisines des équations de Bartenev en supposant qu'il y a un nombre constant N d'ilôts en fluctuation lorsque l'état d'équilibre statistique du système est atteint.

Calcul de ΔG pour un sous-système

Considérons un sous-système formé d'un seul îlot métastable en contact immédiat avec une matrice de phase stable. La température T de ce sous-système n'est pas strictement égale à la température T_0 du milieu extérieur. On peut penser que le signe de la différence $(T - T_0)$ change suivant que la particule de phase métastable se développe ou, au contraire, se retreint. Appelons p le nombre d'atomes en phase métastable et q le nombre d'atomes en phase stable contenus dans le sous-système considéré. Désignons par μ_M et μ_S les potentiels chimiques respectifs de ces deux phases.

L'accroissement ΔG d'enthalpie libre du sous-système lorsqu'il passe de l'état d'équilibre à la température T_o à l'état de fluctuations à la température T s'écrit :

$$\Delta G = p \left[(\mu_M)_T - (\mu_S)_{T_o} \right] + q \left[(\mu_S)_T - (\mu_S)_{T_o} \right]$$

Si T est différent de T_c , et seulement dans ce cas, on peut, en première approximation, négliger les variations de potentiel chimique le long des courbes I et II (figures 35 et 36) par rapport à la variation d'enthalpie libre résultat du saut d'une courbe à l'autre : l'expression de ΔG se simplifie :

$$(II.44) \quad \Delta G \simeq p(\mu_M - \mu_S)_{T_o} = p\Delta\mu_o$$

avec $T_o \neq T_c$

Appelons M le nombre total d'atomes du système et toujours N le nombre d'ilôts métastables (ou de sous-systèmes).

Nous posons :

$$(II.45) \quad N = \frac{M}{v}$$

Comme M et N sont des constantes, v est une constante qui représente le nombre moyen d'atomes contenus dans un sous-système.

Bartenev, qui introduit v d'une autre manière, l'appelle QUANTUM DE TRANSITION. Nous donnons un peu plus loin sa véritable signification physique.

Calcul de la valeur moyenne de p

La valeur moyenne $\bar{p}$ du nombre p d'atomes en phase métastable peut être déterminée à l'aide de la formule générale (II.43) compte tenu de l'expression (II.44). Comme la température T d'un sous-système ^{fluctue} vautour de la température T_o du milieu extérieur sans s'en écarter beaucoup, on peut écrire :

$$(II.46) \quad \bar{p} = \frac{\int_0^{M_o} p \exp \left(- \frac{p\Delta\mu_o}{kT_o} \right) dp}{\int_0^{M_o} \exp \left(- \frac{p\Delta\mu_o}{kT_o} \right) dp}$$

Nous désignons par M_o le nombre d'atomes contenu dans le plus gros îlot de phase métastable qui puisse se développer dans la phase stable.

Le coefficient de partage α est :

$$\alpha = \frac{N}{M} = \frac{1}{v}$$

Il vient, en effectuant les deux intégrations figurant dans l'expression (II.46)

$$\alpha = \frac{kT_o}{v} \frac{M_o}{\left[1 - \exp \left(+ \frac{M_o \Delta \mu_o}{kT_o} \right) \right]} \quad \text{avec } T_o < T_c$$

La relation (II.44) de laquelle nous sommes parti n'est pas valable pour $T_o = T_c$. On doit donc écrire, de façon tout à fait indépendante, deux relations : la relation (II.47) qui s'applique aux températures T_o inférieures à T_c (figure 35) pour lesquelles la phase stable est la phase I et la phase métastable la phase II et la relation (II.47)' valable pour les températures supérieures à T_c pour lesquelles la situation est inversée :

$$(II.47)' \quad \alpha' = \frac{o}{v' \Delta \mu_o} + \frac{M'_o}{v' \left[1 - \exp \left(+ M'_o \frac{\Delta \mu_o}{kT_o} \right) \right]} \quad \text{avec } T_o > T_c$$

v' et M'_o sont deux nouvelles constantes relatives à la transition $II' \longrightarrow I'$.

Signification physique de v et v'

Le nombre d'îlots métastables est $N = \frac{M}{v}$ ou $N' = \frac{M}{v'}$

Si le système total comprend seulement v atomes, en dessous de T_c , on a évidemment

v représente, en dessous de T_c , la plus petite quantité de phase stable I au sein de laquelle peut se développer la phase métastable II (figure 35). C'est donc le nombre minimum d'atomes nécessaires pour définir la phase I du point de vue thermodynamique.

v' joue le même rôle pour la phase II (figure 35) stable aux températures supérieures à T_c .

Détermination des constantes M_o et $M'o$

Bien que l'équation II.45 ne soit pas valable pour $T_o = T_c$, ce qui oblige à écrire les équations (II.47) et II.47') de façon indépendante de part et d'autre du point critique, il est indispensable que les coefficients de partage α et α' qui ont une signification physique pour $T_o = T_c$ ainsi que leurs dérivées $\frac{d\alpha}{dt}$ et $\frac{d\alpha'}{dt}$, proportionnelles à la chaleur spécifique de fluctuation, aient respectivement des limites compatibles lorsque T_o tend vers T_c par valeurs croissantes ou par valeurs décroissantes.

Pour retrouver les formules de Bartenev, il faudrait admettre que les coefficients de partage α et α' sont égaux et prennent la valeur $\frac{1}{2}$ pour $T_o = T_c$. On aurait alors $M_o = v$ et $M'o = v'$ soit :

$$\alpha = \frac{1}{x} + \frac{1}{1 - \exp x} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{avec } x = \frac{v\Delta\mu}{kT} \quad \text{si } T < T_c \\ \text{ou } x = \frac{v'\Delta\mu}{kT} \quad \text{si } T_c > T \end{array} \right.$$

Dans cette hypothèse les valeurs des chaleurs spécifiques de fluctuation de part et d'autre de T_c ne seraient pas égales.

La présence des constantes M_o et $M'o$ dans les formules II.47 et II.47' permet d'assurer :

- 1 - la continuité du coefficient de partage
- 2 - La continuité de la chaleur spécifique de fluctuation.

En écrivant ces deux conditions nous déterminons M_o et $M'o$.

Continuité du coefficient de partage

$$\text{Si } \Delta\mu \longrightarrow 0, \quad \alpha \longrightarrow \frac{M_o}{2v} \quad \text{et} \quad \alpha' \longrightarrow \frac{M'o}{2v'}$$

$$\text{or} \quad \alpha = \frac{(II)}{(I) + (II)} \quad \text{et} \quad \alpha' = \frac{(I)}{(I) + (II)} \quad \text{donc } (\alpha + \alpha')_{T_c} = 1$$

$$\text{soit} \quad (II.48) \quad \frac{M_o}{2v} + \frac{M'o}{2v'} = 1$$

Continuité de la chaleur spécifique de fluctuation

Pour calculer $\Delta\mu$, Brody /49/ et Bartenev /47/ assimilent les

courbes IOI' et IOIII' de la figure 35 à leurs tangentes en O

$$\text{Or } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\varphi$$

donc

$$\Delta \mu = |T - T_c| |\varphi_I - \varphi_{II}| \quad \text{II.49}$$

D'autre part, la chaleur latente de transformation est donnée en coordonnées T, φ par la relation de Clapeyron

$$L = T_c |\varphi_{II} - \varphi_I|$$

soit :

$$\Delta \mu = \frac{L |T - T_c|}{T_c} \quad \text{II.50}$$

posons alors

$$x = \frac{v \Delta \mu}{kT} = \frac{vL |T - T_c|}{kT T_c} \quad \text{II.51}$$

la relation II.47 s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{x} + \frac{M_o/v}{1 - \exp(\frac{M_o}{v} x)} \quad \text{II.52}$$

Les relations II.51 et II.52 s'écrivent pour les températures supérieures à T_c en remplaçant M_o et v par M'_o et v'

$$\text{Calcul de } \frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dx} \frac{dx}{dT}$$

Tous calculs effectués, il vient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left[\frac{1}{x^2} - \frac{M_o^2/v^2}{2 \left(\text{ch } \frac{M_o}{v} x - 1 \right)} \right] \frac{vL}{kT^2} \quad \text{II.53}$$

et

$$\frac{d\alpha'}{dT} = - \left[\frac{1}{x'^2} - \frac{M_o'^2/v'^2}{2 \left(\text{ch } \frac{M_o'}{v'} x - 1 \right)} \right] \frac{v'L}{kT^2} \quad \text{II.53'}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Lorsque } T \longrightarrow T_c & & \frac{d\alpha}{dT} \longrightarrow \frac{1}{12} \frac{M_o^2}{kv} \frac{L}{T_c^2} \\ & \text{et} & \frac{d\alpha'}{dT} \longrightarrow - \frac{1}{12} \frac{M_o'^2}{v'k} \frac{L}{T_c^2} \end{array}$$

La continuité de la chaleur spécifique configurationnelle entraîne :

$$\frac{M_o^2}{v} = \frac{M_o'^2}{v'} \quad (II.54)$$

Les équations II.48 et II.54 permettent de tirer M_o et M_o' en fonction de v et v'

$$M_o = \frac{2v\sqrt{v'}}{\sqrt{v'} + \sqrt{v}} \quad M_o' = \frac{2v'\sqrt{v}}{\sqrt{v'} + \sqrt{v}} \quad II.55$$

Les expressions II.47 et II.47' s'écrivent alors :

$$II.56 \quad \alpha = \frac{1}{x} + \frac{2\sqrt{v'}}{(\sqrt{v'} + \sqrt{v}) \left[1 - \exp\left(\frac{2\sqrt{v'}}{\sqrt{v'} + \sqrt{v}} x\right) \right]} \quad \text{avec } x = \frac{vL(T_c - T)}{kT T_c}$$

$$II.56' \quad \alpha' = \frac{1}{x} + \frac{2\sqrt{v}}{(\sqrt{v} + \sqrt{v'}) \left[1 - \exp\left(\frac{2\sqrt{v}}{\sqrt{v} + \sqrt{v'}} x'\right) \right]} \quad \text{avec } x' = \frac{v'L(T - T_c)}{kT T_c}$$

II-4.1.3 Chaleur spécifique de fluctuation

Appelons C_M et C_S les chaleurs atomiques des phases métastable et stable ; pour passer de la température T à la température $T + dT$, il faut fournir la quantité de chaleur

$$II.57 \quad dQ = (\alpha C_M + (1-\alpha)C_S + \varepsilon L \frac{d\alpha}{dT})dT \quad \text{avec } \begin{cases} \varepsilon = +1 \text{ si } T < T_c \\ \varepsilon = -1 \text{ si } T_c < T \end{cases}$$

Si on ne tenait pas compte de la fluctuation de phase, il faudrait fournir la quantité de chaleur

$$dQ = C_S dT$$

La comparaison de ces deux expressions fait apparaître une chaleur spécifique anormale :

$$C_a = \alpha (C_M - C_S) + \varepsilon L \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{avec } \begin{cases} \varepsilon = +1 \text{ si } T < T_c \\ \varepsilon = -1 \text{ si } T_c < T \end{cases}$$

Dans l'expression II.57 la somme $\alpha C_M + (1-\alpha)C_S$ représente la chaleur spécifique vraie du système tandis que le terme $L \frac{d\alpha}{dT}$ est la chaleur spécifique apparente de fluctuation, due à la dépense de chaleur latente de transition aux températures différentes de T_c . Cette chaleur spécifique de fluctuation est responsable de l'exagération des valeurs expérimentales relevées au voisinage des températures critiques de certains alliages /1-16-37-38/. Nous verrons dans l'application numérique du paragraphe II-4.2, qu'au voisinage de la température critique de l'alliage $AuCu_2$, la chaleur spécifique de fluctuation ne représente que 2 % de la chaleur spécifique expérimentale.

D'après II.53 et II.53', la chaleur spécifique de fluctuation est

$$II.58 \quad C_F = \frac{vL^2}{kT^2} \left[\frac{1}{x^2} - \frac{2 v' / (\sqrt{v} + \sqrt{v'})^2}{\text{ch}(\frac{2\sqrt{v'}}{\sqrt{v} + \sqrt{v'}} x) - 1} \right] \quad \text{si } T < T_c$$

$$II.58' \quad C_F' = \frac{v'L^2}{kT^2} \left[\frac{1}{x'^2} - \frac{2 v / (\sqrt{v} + \sqrt{v'})^2}{\text{ch}(\frac{2\sqrt{v}}{\sqrt{v} + \sqrt{v'}} x') - 1} \right] \quad \text{si } T > T_c$$

II-4.1 - Enthalpie anormale de fluctuation

Entre deux températures données, prises d'un même côté du point de transition thermodynamique, (point O figure 35), il existe, en raison du régime de fluctuation, une dépense d'enthalpie latente qui vaut, en valeur algébrique

$$(\Delta H_1)_{T_1}^{T_2} = \varepsilon L (\Delta \alpha)_{T_1}^{T_2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon = +1 & \text{si } T < T_c \\ \varepsilon = -1 & \text{si } T > T_c \end{cases}$$

On pourrait appeler enthalpie anormale de fluctuation entre T_1 et T_2 la somme

$$(\Delta H_a)_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha (C_M - C_S) dT + (\Delta H_1)_{T_1}^{T_2}$$

la dépense de chaleur latente est étalée sur plusieurs degrés et le rapport des phases varie de façon continue : il n'apparaît plus de discontinuité dans la courbe de variation de l'enthalpie en fonction de la température.

Pour obtenir L , il faut tenir compte du terme $L \Delta \alpha$ sur toute l'étendue de l'intervalle de fluctuation.

II-4.2 Application à la transition critique, en température croissante, de l'alliage AuCu₃

Nous avons déterminé, par approximations successives, les trois constantes $\underline{L}$, $\underline{v}$ et $\underline{v'}$ en nous imposant à la fois d'assurer une bonne correspondance entre les enthalpies théoriques et expérimentales (nos mesures paragraphe II-1.1) et entre les chaleurs spécifiques théoriques et expérimentales (mesures de Lo Sacco /38/. Ces deux types de mesures sont complémentaires. En effet, l'enthalpie est très sensible aux variations de $\underline{L}$, la chaleur spécifique aux variations de $\underline{v}$ ou $\underline{v'}$.

Les chaleurs spécifiques vraies de la phase I sont obtenues par extrapolation linéaire au delà de 367°C des chaleurs spécifiques mesurées dans l'intervalle 355-367°C et celles de la phase α par extrapolation linéaire en dessous de 400°C des chaleurs spécifiques mesurées au dessus de cette température.

L'extrapolation linéaire de la courbe de la chaleur spécifique de la phase I dans un intervalle de température de 12°C est justifiée par le fait qu'aucune théorie ne prévoit de forte concavité pour la courbe de variation de la chaleur spécifique de configuration en fonction de la température.

La chaleur spécifique vraie du mélange des phases stable et métastable notée C_v dans les tableaux II-8₁ et II-8₂ et sur la figure 38 est égale à $\alpha C_M + (1-\alpha)C_S$.

Comme nous avons observé un décalage systématique de 2°C entre les mesures de Lo Sacco et les nôtres, nous avons retranché 2°C à toutes les températures données par Lo Sacco.

Nous avons adopté finalement les constantes suivantes

$$\begin{aligned} L &= 315 \text{ cal/atome g} \\ v &= 12\,400 \text{ atomes} \\ v' &= 138\,000 \text{ atomes} \end{aligned}$$

Pour simplifier l'application numérique, nous avons remplacé dans les relations II.56 et II.58 les coefficients variables $\frac{vL}{kT_c T_c}$ et $\frac{vL^2}{kT_c^2}$ pour les constantes

$$\begin{aligned} \frac{vL}{kT_c^2} &= 4,5^\circ K^{-1} & \text{et} & & \frac{vL^2}{kT_c^2} &= 1415 \text{ cal/atome } g^\circ K \\ \frac{v'L}{kT_c^2} &= 50^\circ K^{-1} & & & \frac{v'L^2}{kT_c^2} &= 15750 \text{ cal/atome } g^\circ K \end{aligned}$$

Ces approximations entraînent, aux limites des domaines de fluctuations appréciables, une erreur relative maximale de 3 % sur les termes de fluctuation. Comme à ces

limites les termes de fluctuation sont eux-mêmes pratiquement négligeables, notre approximation est tout à fait justifiée. Les formes littérales des expressions II.56, 56' - 58 et 58' sont données dans les tableaux II-8₁ et II.8₂.

Les calculs effectués de part et d'autre du point critique partent des valeurs

$$(\Delta H_F)_{367} = -1600 \text{ cal/atome g}$$

$$(\Delta H_F)_{406} = -1160 \text{ cal/atome g}$$

qui sont les valeurs expérimentales les plus probables.

TABLEAU II-8₁

Variations de l'enthalpie et de la chaleur spécifique entre 367 et 388°C

$$L = 315 \text{ cal/atome g} \qquad \frac{vL}{kT_c^2} = 4,5^\circ K^{-1} \qquad \frac{vL^2}{kT_c^2} = 1415 \text{ cal/atome g } ^\circ K$$

$$x \cong \frac{vL}{kT_c^2} (T_c - T) \qquad \alpha = \frac{1}{x} + \frac{1,54}{1 - \exp(1,54 x)} \qquad , \qquad y = \frac{1}{x^2} - \frac{2,37}{2(\operatorname{ch}(1,54 x) - 1)}$$

$$T_c = 661^\circ K$$

θ °C	$T_c - T$ °C	x	α	$L\alpha \left \Delta L\alpha \int_{367}^{\theta} (C_S - C_K) d\theta \right $					ΔH	ΔH_F	y	$\frac{vL^2}{kT_c^2} y$		
				cal/atome g								cal/atome g °K		
367	21	94,5	0,011	3	0	0	0	- 1600	0,00011	0,16	9,70	9,86		
371	17	76,5	0,013	4	1	13	14	- 1586	0,00017	0,24	9,95	10,19		
376	12	54	0,018	6	3	36	39	- 1561	0,00034	0,44	10,30	10,74		
377	11	49,5	0,020	6	3	41	44	- 1556	0,00041	0,58	10,35	10,93		
378	10	45	0,022	7	4	45	49	- 1551	0,00050	0,71	10,45	11,16		
379	9	40,5	0,025	8	5	49	54	- 1546	0,00061	0,86	10,50	11,36		
380	8	36	0,028	9	6	54	60	- 1540	0,00067	0,95	10,55	11,50		
381	7	31,5	0,031	10	7	59	66	- 1534	0,00100	1,41	10,60	12,01		
382	6	27	0,037	12	9	64	73	- 1527	0,00137	1,94	10,65	12,59		
383	5	22,5	0,045	14	11	69	80	- 1520	0,00198	2,80	10,70	13,50		
384	4	18	0,056	18	15	73	88	- 1512	0,0032	4,52	10,70	15,22		
385	3	13,5	0,074	23	20	78	98	- 1502	0,0056	7,93	10,75	18,68		
385,5	2,5	11,3	0,089	28	25	81	106	- 1494	0,0081	11,5	10,75	22,3		
386	2	9,0	0,111	35	32	83	115	- 1485	0,0123	17,4	10,70	28,1		
386,5	1,5	6,8	0,148	47	44	85	129	- 1471	0,0220	31,2	10,65	41,8		
387	1	4,5	0,216	68	65	87	152	- 1448	0,0492	69,7	10,60	80		
387,2	0,8	3,6	0,272	86	83	88	171	- 1429	0,0765	108	10,50	119		
387,6	0,4	1,8	0,453	143	140	89	229	- 1371	0,162	229	10,10	239		
387,8	0,2	0,9	0,596	187	184	90	274	- 1326	0,178	252	9,80	262		
388	0	0	0,77	242	239	90	329	- 1271	0,1975	280	9,30	289		

TABLEAU II-8₂

Variation de l'enthalpie et de la chaleur spécifique entre 388 et 406°C

$$L = 315 \text{ cal/at g} \quad \frac{v'L}{kT^2} = 50^\circ\text{K}^{-1} \quad \frac{v'L^2}{kT^2} = 15750 \text{ cal/atome g}^\circ\text{K}$$

$$x' \approx \frac{v'L}{kT^2}(T - T_c) \quad \alpha' = \frac{1}{x'} + \frac{0,46}{1 - \exp(0,46x)} \quad y' = \frac{1}{x'^2} - \frac{0,212}{2(\exp(0,47x) - 1)}$$

$$T_c = 388,5^\circ\text{K}$$

T (°C)	T (°K)	x	y	$\int_{T_0}^T (T_0 - T) dx$		ΔH	ΔH_0	$\frac{v'L}{kT^2} y'$	C	C
				cal/1000 g						
cal/atome g °K										
406	18	0,000000000	0	0	0	1166	0,000001	0	7,90	7,90
401	33	0,000000000	0	0	0	1158	0,000002	0,04	8,15	8,19
396	7	0,000000000	0	0	0	1173	0,000008	0,13	8,45	8,48
391	5	0,000000000	0	0	0	1172	0,000016	0,25	8,55	8,59
386	3	0,000000000	0	0	0	1188	0,000044	0,69	8,65	9,34
381	2	0,000000000	0	0	0	1190	0,00010	1,57	8,70	10,91
376	1,5	0,000000000	0	0	0	1195	0,00018	2,83	8,75	11,75
371	1	0,000000000	0	0	0	1197	0,00030	6,29	8,80	15,04
366	0,7	0,000000000	0	0	0	1201	0,00052	12,9	8,85	21,93
361	0,5	0,000000000	0	0	0	1206	0,0016	25,2	8,85	34,11
356	0,3	0,000000000	0	0	0	1214	0,0032	66,1	8,95	75
351	0,2	0,000000000	0	0	0	1224	0,0078	123	9,05	132
346	0,1	0,000000000	0	0	0	1234	0,0122	192	9,20	201
341	0	0,000000000	0	0	0	1258	0,0177	279	9,30	288

Les courbes continues des figures 37 et 38 (c), sont les courbes théoriques d'enthalpie et de chaleur spécifique. Les points représentent les valeurs expérimentales (nos mesures pour ΔH_F , celles de Lo Sacco /38/ pour C). Sur la figure 38 nous avons représenté : la courbe de chaleur spécifique de Kopp C_K , la courbe de la chaleur spécifique vraie obtenue par extrapolation linéaire pour les phases stables C_S , et la courbe de chaleur spécifique vraie du mélange de phase C_V . On notera que seule C_S subit une discontinuité au point critique.

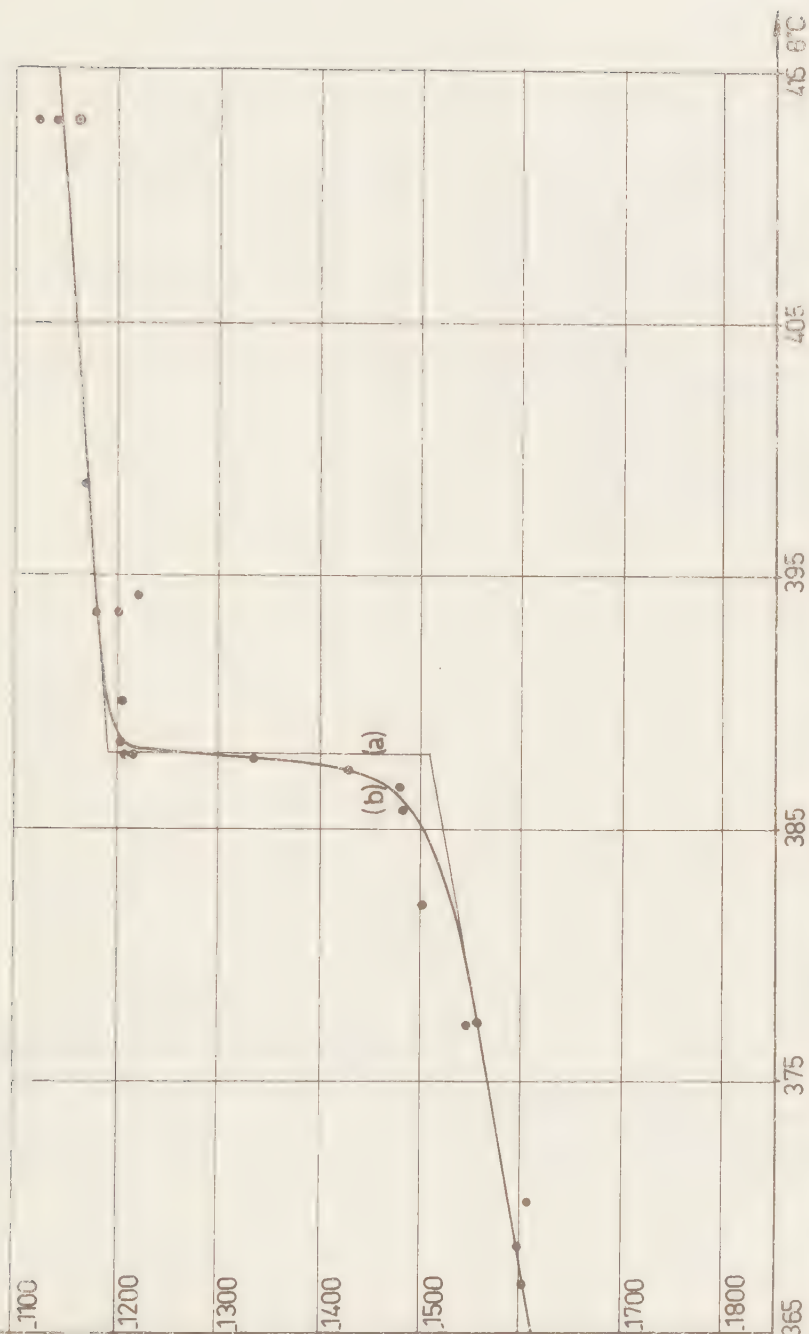
Conclusions

a - Les figures 37 et 38 montrent clairement que la théorie des fluctuations de phases s'applique à la transition critique



ΔH_f cal

FIGURE 37



Courbes théoriques des variations de l'enthalpie de formation de l'alliage AuCu_3 en fonction de la température : a) sans fluctuations de phases ; b) avec fluctuations entre les phases I et α autour de la température critique. Chaleur latente de transformation 315 cal/at g. Les points représentent nos valeurs expérimentales.

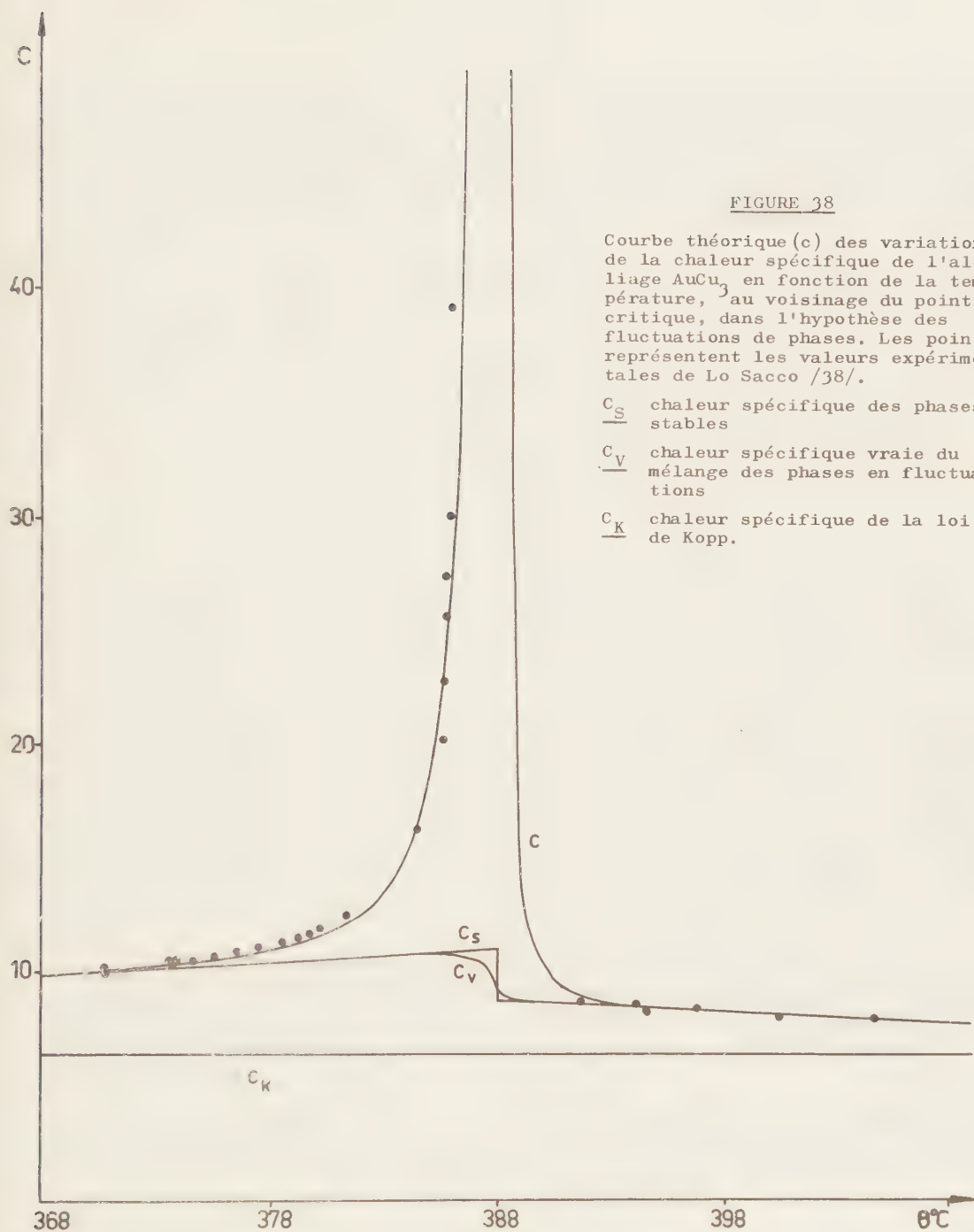


FIGURE 38

Courbe théorique (c) des variations de la chaleur spécifique de l'alliage AuCu_3 , en fonction de la température, au voisinage du point critique, dans l'hypothèse des fluctuations de phases. Les points représentent les valeurs expérimentales de Lo Sacco /38/.

- $\underline{C_S}$ chaleur spécifique des phases stables
- $\underline{C_V}$ chaleur spécifique vraie du mélange des phases en fluctuations
- $\underline{C_K}$ chaleur spécifique de la loi de Kopp.

En températures croissantes, c'est-à-dire dans le sens ordre $\longrightarrow$ désordre, l'équilibre statistique s'établit rapidement : en effet les mesures d'enthalpie qui ont été faites moins de deux heures après la mise en température de l'échantillon donnent des résultats parfaitement compatibles avec l'ensemble des autres mesures. Il n'y a donc pas davantage de retard à la mise en désordre qu'il n'y a de retard à la fusion.

b - De même les valeurs des quantum^s de transition ordre $\longrightarrow$ désordre,
soit 12400 atomes en phase stable I
et 138000 atomes en phase stable α
sont d'un même ordre de grandeur que les quantum^s de fusion de Bartenev

<u>Elément</u>	<u>phase solide stable</u>	<u>phase liquide stable</u>
Sn	1400	90 000
Bi	1340	
Cd	9000	

c - Selon nos calculs, la chaleur spécifique apparente devrait atteindre au maximum 280 cal./atome g °C. En pratique aucun auteur n'a jamais pu faire des mesures dans des intervalles de température assez étroits pour trouver une valeur aussi élevée :

Sykes et Jones /1/ ont atteint des valeurs voisines de 16 cal/at g°C, mais ont estimé à 2 cal/g °C, soit environ 200 cal/atome g°C, la hauteur maximale du pic. Cette estimation est d'un ordre de grandeur correct. Hirabayashi, Nagasaki et Kôno /37/ ont également obtenu des valeurs voisines de 16 cal/at g°C de part et d'autre du maximum et la courbe de chaleur spécifique qu'ils tracent, présente son maximum vers 40 cal/atome g°C. Lo Sacco /38/ a pu mesurer effectivement des chaleurs spécifiques supérieures à 39 cal/atome g°C, mais n'a donné aucune estimation du maximum.

d - En corrolaire les chaleurs latentes de transition, mesurées par intégration des chaleurs spécifiques, sont toujours beaucoup trop faibles. Sykes /1/ donnent 126 cal/atome g comme valeur la plus probable et 184 cal/atome gramme comme borne supérieure. Hirabayashi /37/ donne 110 cal/atome g. Selon nos mesures $L = 315$ cal/atome g.

e - L'examen de la figure 38 montre que, dans cette interprétation, la chaleur spécifique configurationnelle maximale a, au point critique, la valeur :

$$C_S - C_K = 4,60 \text{ cal/atome g}^\circ\text{C}$$

Selon Bragg et Williams, elle vaudrait 4,69 cal/atome g°C. Nous devons considérer cette trop bonne correspondance comme fortuite : d'une part, l'enthalpie libre de Bragg et Williams n'est pas égale à l'enthalpie libre calorimétrique ; d'autre part, le degré d'ordre limite en phase I donné par Bragg et Williams n'est pas égal au degré d'ordre expérimental. Cependant, nous montrons ainsi que, dans le cadre d'une théorie des fluctuations de phases, la chaleur spécifique configurationnelle garde une valeur parfaitement raisonnable et interprétable.

f - La grosseur moyenne $\bar{p}$ d'une particule métastable, tend vers $\frac{M_0}{2}$ au voisinage de la température critique. D'après les relations II.55, $\frac{M_0}{2} = 9500$ atomes et $M'_0 = 31800$ atomes.

En dessous du point critique les îlots de phase α désordonnée dispersés dans la phase I ont un volume moyen de 250 mailles alors qu'au dessus du point critique les îlots de phase I ordonnée ont un volume moyen de 800 mailles. Ces domaines sont si petits qu'il ne serait pas possible de les voir aux rayons X s'ils n'étaient pas cohérents entre eux. Le fait que les raies normales ne subissent aucun élargissement /13/ prouve que les îlots métastables sont en relation d'épitaxie avec le réseau stable dans lequel ils se forment.

g - Le tableau II-8₁ permet d'apprécier la sensibilité de la méthode mise au point par Gantois /42/ pour détecter la présence de la phase α désordonnée dans la phase ordonnée I qui a le même paramètre cristallin. Par étude du fond continu de diffusion des rayons X, Gantois observe la phase α à partir de 383°C. Or, à cette température, nous trouvons $\alpha = 0,045$. On peut donc conclure que cette méthode permet de déceler 5 % de phase désordonnée dans son mélange avec la phase I.

II-4.3 La transition $AuCu_3\alpha \longrightarrow AuCu_3I$

Quelques essais de transformation désordre $\longrightarrow$ ordre en température décroissante nous ont montré que l'état de fluctuations stables devient pratiquement inaccessible lorsque les germes de la phase ordonnée ont été détruits. La tableau II-9 résume les résultats obtenus pour quatre séries d'expériences.

TABLEAU II-9

Températures et durées des traitements	Etat de l'alliage d'après la mesure calorimétrique ou enthalpie de formation mesurée	
<u>Essai I</u>		
15 heures à 392,4°C.....	état désordonné à grande distance	
+ 24 heures à 385,5°C	état désordonné à grande distance	
36 heures à 384,5°C	état désordonné à grande distance	
<u>Essai II</u>		
15 heures à 388,6°C	état désordonné à grande distance	
+ 5 heures à 387,4°C	état désordonné à grande distance	
+ 15 heures à 385,5°C	état désordonné à grande distance	
+ 24 heures à 384,8°C	état désordonné à grande distance	
<u>Essai III</u>		
	valeur d'équilibre la plus probable en température croissante	
48 heures à 390,0°C	$\Delta H_F = -1208 \text{ cal/atg}$	$\Delta H_F = -1195 \text{ cal/atg}$
+ 24 heures à 384,5°C	$\Delta H_F = -1255 \text{ "}$	$\Delta H_F = -1505 \text{ "}$
+ 24 heures à 380,0°C	$\Delta H_F = -1300 \text{ "}$	$\Delta H_F = -1540 \text{ "}$
+ 24 heures à 380,0°C	$\Delta H_F = -1440 \text{ "}$	$\Delta H_F = -1540 \text{ "}$
<u>Essai IV</u>		
2 heures à 388,0°C	$\Delta H_F = -1215 \text{ cal/atg}$	$\Delta H_F = -1230 \text{ cal/atg}$
+ 2 heures à 386,7°C	$\Delta H_F = -1277 \text{ "}$	$\Delta H_F = -1465 \text{ "}$
+ 12 heures à 385,5°C	$\Delta H_F = -1437 \text{ "}$	$\Delta H_F = -1495 \text{ "}$

CONCLUSIONS

a - Nous avons obtenu des états "surdésordonnés" analogues aux états surfondus chaque fois que nous avons fait subir aux échantillons un recuit d'au moins 15 heures à une température égale ou supérieure à 388,6°C (essais I et II).

b - Il ne semble pas possible de conserver plusieurs jours ces états surdésordonnés en-dessous de 384°C (essai III).

c - Nous attribuons ce phénomène d'hystérésis, que Siegel /51/ avait déjà observé par l'étude des constantes élastiques d'un monocristal, à la présence d'une barrière de potentiel empêchant la formation de germes de phase ordonnée I. Après un recuit de courte durée (2 heures) juste à la température critique $388,0^{\circ}\text{C}$, il reste vraisemblablement dans la phase α des germes de phase I susceptibles de grossir lorsque la température descend en dessous de 388°C (essai IV). Nous n'observons pas, dans ce cas, un véritable hystérésis mais l'état d'équilibre des fluctuations semble cependant très long à s'établir.

Ces phénomènes de conservation et de destruction de germes rappellent ceux que Donzé /52-53-54-55/ avait observés dans le fer et dans l'uranium purs.

CHAPITRE III

Interprétation des antiphases périodiques dans l'hypothèse de transferts électroniques

	<u>Page</u>
<u>III-0 Introduction</u>	116
<u>III-1 Etude expérimentale de la substitution "stoechiométrique" de gallium au cuivre</u>	117
<u>III-2 Mécanisme de formation des antiphases périodiques</u>	121
III-2.1 <u>Rappel du modèle de Hultgren de la phase AuCuI</u>	121
III-2.2 <u>Les antiphases périodiques</u>	123
III-2.2.1 Accumulation périodique d'un déficit en accepteurs et formation d'une fonction antiphase	123
III-2.2.2 Modèle de la phase AuCuII dans le cadre de la théorie de Pauling	124
III-2.2.3 Détermination du déficit $\underline{d}$	127
III-2.2.4 Vérification quantitative de la relation entre le nombre de plans normaux et la valeur du déficit en accepteurs	128
III-2.2.5 Substitution d'un élément homoélectronique sur sa couche externe	131
<u>III-3 Stabilités relatives des phases I, II et III</u>	133

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES ANTIPHASES PERIODIQUES

DANS L'HYPOTHESE DE TRANSFERTS ELECTRONIQUES.

III-0 Introduction

Un certain nombre d'observations expérimentales parmi lesquelles nous citerons la constance en phase I (paragraphe II-3.1.1) du coefficient de Bethe ΔE (qui traduit l'absence d'énergie de contrainte dans le réseau imparfaitement ordonné I), sa discontinuité dans la transition I $\longrightarrow$ α (paragraphe II-3.1.2) et l'influence des atomes de cuivre sur le coefficient ΔE_{AuNi} (paragraphe II.3.1.1), prouvent que, dans l'alliage, les éléments or, cuivre et nickel ne conservent pas les propriétés des métaux purs. Les modifications des caractères physico-chimiques, notamment du rayon atomique et des énergies de liaison, se conçoivent bien dans l'hypothèse d'un transfert d'électrons entre les éléments de natures différentes. La théorie de la liaison métallique de Pauling /56/ permet d'interpréter quantitativement la structure de certains composés intermétalliques par l'existence de transferts électroniques. C'est une théorie séduisante pour le chimiste car elle fait appel à la notion familière de covalence. Son application ne nécessite pas de calcul quantique. Hultgren /57/ a donné un modèle de la phase AuCuI qui, dans le cadre de la théorie de Pauling, permet d'interpréter la disparition des énergies de contrainte dans le réseau parfaitement ordonné. Il suppose que chaque atome d'or (élément donneur) cède un demi-électron et que chaque atome de cuivre (élément accepteur) gagne un demi-électron sur sa couche de valence.

Ce modèle n'explique toutefois pas pourquoi la substitution partielle du nickel au cuivre supprime les antiphases périodiques AuCuII (Gantois /13-23/) et rétablit, pour la phase AuCuI, le comportement énergétique normal du type G.B.W. (paragraphe II-3.1.3 et figure 32).

Nous avons pensé que cette stabilisation de la phase I par le nickel qui est, sur la couche de valence, moins riche en électrons que le cuivre, est liée à l'amélioration de l'équilibre du transfert entre l'élément donneur et les éléments accepteurs et que, réciproquement, la formation de la phase II est due à un déséquilibre dans ce transfert.

Pour vérifier cette hypothèse, il fallait, à l'inverse, essayer d'accentuer le déséquilibre de transfert en substituant au cuivre un autre élément, de rayon atomique également voisin mais dont la couche de valence serait plus riche en électrons que celle du cuivre. Le zinc aurait été l'élément tout désigné pour cette substitution puisqu'il est le "symétrique" du nickel par rapport au cuivre dans la classification périodique. Mais le zinc possède une tension de vapeur si élevée que nous avons craint de ne pas pouvoir ajuster avec toute la précision désirable, la stoechiométrie de nos alliages. Nous avons choisi le gallium qui possède deux électrons périphériques de plus que le cuivre et dont la tension de vapeur est extrêmement petite .

III-1 Etude expérimentale de la substitution partielle de gallium au cuivre

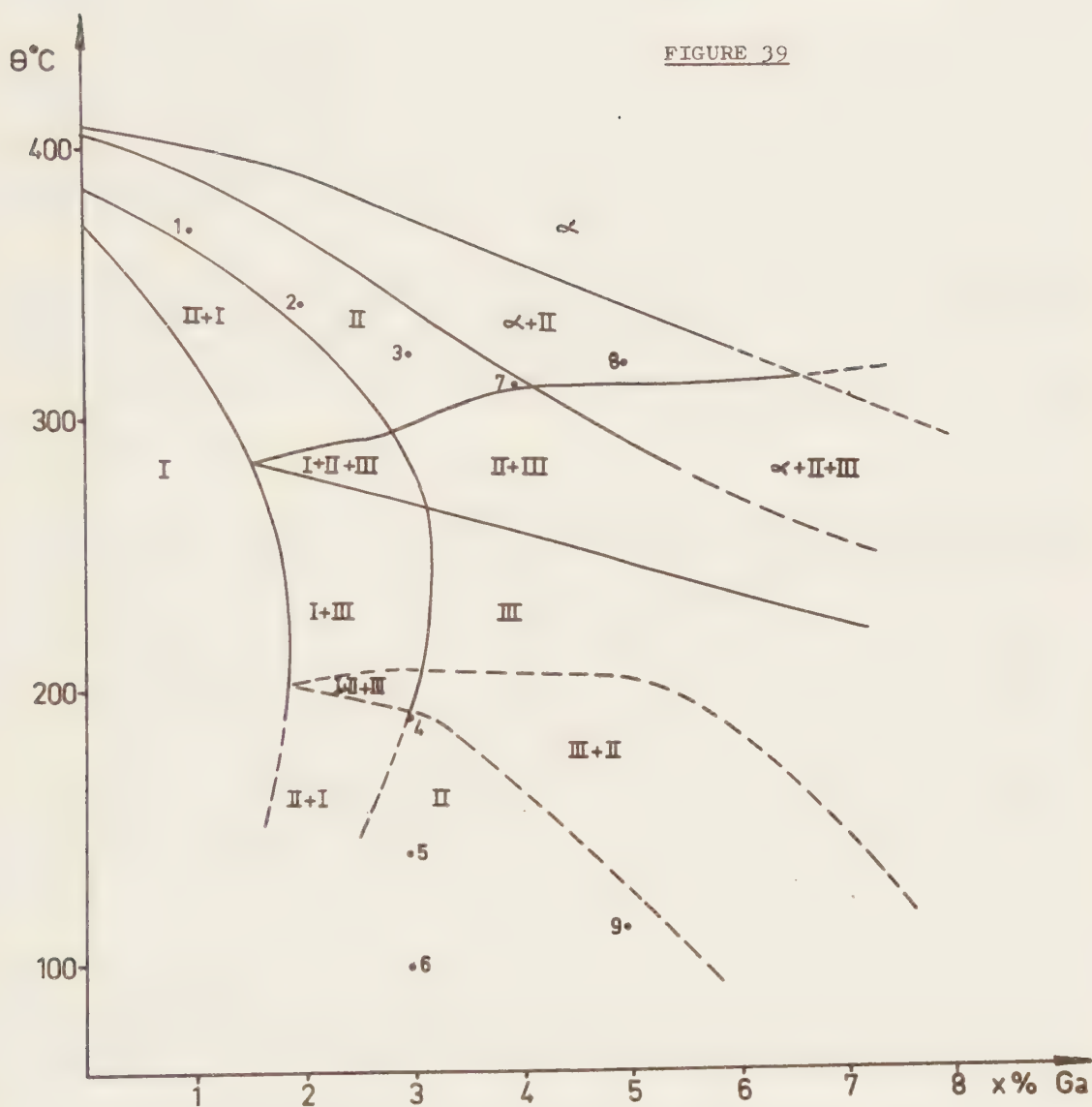
Nous avons étudié 6 alliages du type $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ga}_x$, ayant les teneurs de $x = 1, 2, 3, 4, 5$ et 7 atomes pour cent de gallium. Nous avons établi une partie du diagramme d'équilibre des alliages ternaires or-cuivre-gallium, limitée à une coupe partielle du plan 50 % d'or (figure 39). Nous avons utilisé la méthode d'approche systématique de Pianelli /48/ qui consiste à observer l'apparition et la disparition des raies de Debye-Scherrer d'une phase lorsque l'on fait varier la température de maintien isotherme. Les clichés de diffraction ont été effectués en rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha$ dans la chambre multiple de Guinier-De Wolff.

Nous avons observé les faits suivants :

a - Le gallium réduit le domaine d'existence de la phase I (figure 39) tandis que le cuivre réduit celui de la phase II (Gantois /13 et 23/). La phase stable à basse température est la phase II pour les teneurs comprises entre 3 et 6 % de gallium.

b - La longueur des périodes antiphases diminue lorsque la teneur en gallium augmente : sur les clichés 1 à 5 de la figure 40 on observe en effet un écartement de plus en plus grand des premiers satellites de la raie (110).

FIGURE 39



Coupe partielle dans le plan 50 % d'or, du diagramme ternaire des transformations en phase solide des alliages or-cuivre-gallium.
 α phase cubique désordonnée, I phase quadratique ordonnée à grande distance
II antiphases périodiques ; III phase complexe ordonnée à grande distance que nous avons observée.

c - Le caractère orthorombique du réseau augmente lorsque le facteur de multiplicité diminue : sur les clichés 1 à 5 de la figure 40, on remarque que le dédoublement des raies fondamentales 200 et 020 est de plus en plus net. Lorsque la phase II d'un même alliage possède deux domaines de stabilité, c'est celle qui se forme à la température la plus basse et possède, de ce fait, le degré d'ordre le plus élevé, qui s'écarte le plus de la symétrie quadratique (clichés 3 et 6).

d - Cette étude nous a en outre révélé l'existence d'une nouvelle phase complexe ordonnée que nous appelons phase III. Il pourrait s'agir d'une structure à trois directions de périodicité antiphase. Seule une étude systématique sur cristal unique pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Observation des clichés de la phase III

Nous n'avons pas encore isolé la phase III à l'état parfaitement pur. Nous l'avons obtenue avec un résidu soit de phase I (cliché 7) soit de phase II (cliché 8 figure 40). Lorsque l'alliage possède deux domaines d'existence de la phase II, on peut observer un faible résidu des phases II de basse et de haute température. Comme ces phases ont des paramètres sensiblement différents, on a l'impression d'un dédoublement des raies satellites de la raie (110) et d'un déquadruplement de la raie (200)-(020) de la phase II (cliché 9).

La présence d'un résidu de phase I se traduit surtout par un dédoublement de la raie (110) : une composante de ce doublet possède une intensité qui varie avec la quantité résiduelle de phase I ; l'autre, d'intensité constante, appartient à la phase III. On observe sur la raie (200) un effet analogue bien qu'atténué.

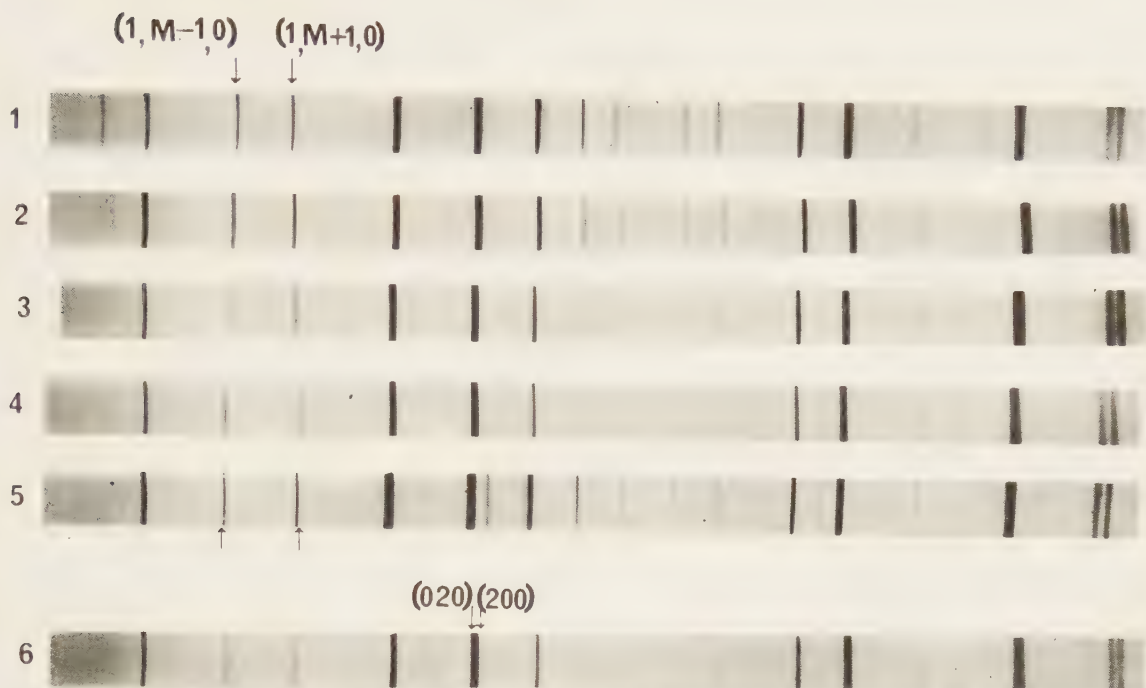
Enfin, une des composantes du quadruplet situé au voisinage de la raie (111) des phases I ou II, possède une intensité qui varie beaucoup avec la quantité de résidu. Ce fait est normal : cette composante correspond précisément à la raie (111) toujours intense, de la phase I ou de la phase II.

Pour établir le diagramme d'équilibre des alliages $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ga}_x$

* On peut retrouver la position d'un grand nombre de raies de diffraction de cette phase III, en lui attribuant une maille quadratique de paramètres voisins de 2a et 2c ; a et c sont les paramètres de la phase I.

FIGURE 40

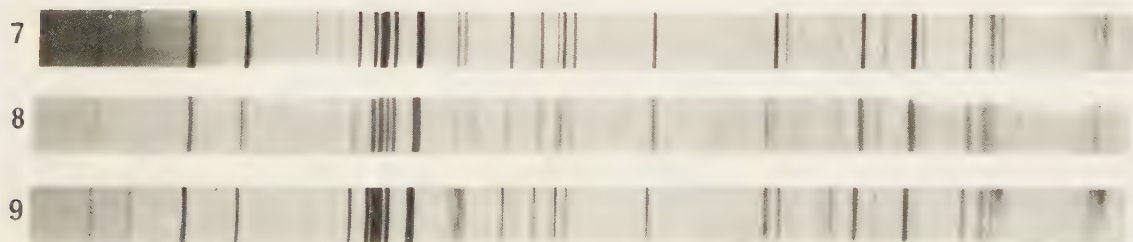
Clichés de diffraction des rayons X. Chambre Guinier-De Wolff à monochromateur.
Rayonnement $\text{CuK}\alpha$



Evolution de la phase II à périodes antiphases en fonction de la teneur en gallium. L'écart entre les vraies satellites $(1, M-1, 0)$ et $(1, M+1, 0)$ augmente avec la teneur en gallium.

Cliché 1 : alliage à 1 % Ga traité à 370°C - Cliché 2 : 2 % Ga à 345°C -
Cliché 3 : 3 % Ga à $324,5^\circ\text{C}$ - Cliché 4 : 4 % Ga à 315°C - Cliché 5 : 5 % Ga à 160°C

L'écart à la symétrie quadratique, observable par le dédoublement des raies $(200)-(020)$ croît avec la teneur en gallium (clichés 1 à 5) mais aussi avec le degré d'ordre :
clichés 3 : 3 % Ga à $324,5^\circ\text{C}$ et 6 3 % Ga à $105,5^\circ\text{C}$



Nouvelle phase complexe III, ordonnée à grande distance :

Clichés 7 : 4 % Ga à 223°C - 8 : 7 % Ga à 192°C - 9 : 5 % Ga à 273°C

(figure 39), nous n'avons pas tenu compte des très faibles résidus de phases I ou II. Nous ne savons pas s'il faut attribuer leur persistance à des phénomènes de fluctuations entre phases d'enthalpies libres très voisines ou à des vitesses de fin de transformation très petites.

III-2 Mécanisme de formation des antiphases périodiques dans une seule direction cristallographique

Ces observations expérimentales nous ont permis de préciser le mécanisme de formation des périodes antiphases AuCuII. Dans le cadre de la théorie de Pauling, nous proposons un modèle de phase II qui permet d'interpréter quantitativement la longueur de la période antiphase pour les alliages de type $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ga}_x$ dont nous venons de parler. Elle rend compte en outre de la longueur de ces périodes pour le binaire AuCu, le ternaire $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_1$, et même pour l'alliage quaternaire doublement substitué $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_4\text{Ga}_3$.

Notre exposé reprendra d'abord succinctement (paragraphe III-2.1) le modèle de la phase AuCuI proposé par Hultgren /57/ dans le cadre de la théorie de Pauling. Nous aborderons ensuite, au paragraphe III-2.2, le problème des périodes antiphases.

III-2.1. Rappel du modèle de Hultgren de la phase AuCuI

Selon la conception de Pauling /56/ chaque atome d'un cristal métallique est lié à ses plus proches voisins par des covalences "partielles". Chacune d'elles contient moins de 2 électrons. Pour la réaliser, un atome met en commun $\underline{n}$ électrons ($n < 1$) avec l'un de ses voisins. Il met ainsi en commun $\underline{v}$ électrons avec l'ensemble de ses plus proches voisins : $\underline{v}$ est la valence de Pauling, souvent identique à la valence des chimistes. Le rayon atomique varie avec la valence de l'atome. La longueur d'une liaison A-B est égale à la somme des rayons atomiques des deux atomes, corrigée par un terme dépendant de $\underline{n}$:

$$\text{III.1} \quad D_{AB} = R_A(v_A) + R_B(v_B) - 0,60 \log n$$

Le caractère métallique est lié à la vacance d'au moins 0,72 case orbitale sur la couche électronique externe de l'atome.

Lessous-couches électroniques 3 d, 4s, 4p du cuivre comme les sous-couches 5 d, 6s, 6p de l'or contiennent ensemble 9 cases dont 8,28 sont disponibles

pour recevoir 16,56 électrons. Comme l'or et le cuivre possèdent, à l'état atomique, 11 électrons sur ces sous-couches externes d, s et p, ils peuvent recevoir par liaison covalentiellles :

$$16,56 - 11 = 5,56 \text{ électrons.}$$

L'or ou le cuivre purs, ont donc une valence de Pauling voisine de 5,5

Dans une liaison entre atomes différents, la liaison covalente est toujours partiellement ionique. Ce caractère est lié à la différence d'électronégativité de Pauling des deux éléments. La liaison apporte une charge négative à l'élément le plus électronégatif et une charge positive à l'autre. Une liaison partiellement ionique est toujours un peu plus courte qu'une liaison purement covalente. Nous ne tiendrons pas compte de cette correction.

Dans les alliages or-cuivre où les atomes les plus volumineux (Au) sont aussi les atomes les plus électronégatifs, un transfert d'électrons peut se produire. Il neutralise la charge d'ionisation liée au caractère ionique de la liaison et réduit les contraintes internes du réseau ce qui stabilise la structure.

A l'opposé, l'argent, qui a le volume atomique de l'or mais l'électronégativité du cuivre n'est pas soluble dans les alliages riches en cuivre. Hultgren admet que dans l'alliage parfaitement ordonné AuCuI l'or cède environ 1/2 électron au cuivre /57/. La libération de 0,5 demi-case électronique fait croître la valence de l'or jusqu'à 6, tandis que l'occupation supplémentaire de 0,5 demi-case ramène celle du cuivre jusqu'à 5. Les rayons atomiques de covalence 1 sont alors :

$$\begin{aligned} R_{\text{Au}}(6) &= 1,328 \text{ \AA} \\ R_{\text{Cu}}(5) &= 1,185 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le nombre d'électrons mis en commun par chaque atome est pour une liaison Au-Au, $n = \frac{1}{2}$, pour Cu-Cu, $n = \frac{1}{4}$ et pour Au-Cu, $n = \frac{1}{2}$.

Dans cette hypothèse, on retrouve les valences indiquées et les longueurs des diverses liaisons calculées par la relation (III-1) sont :

$$\left. \begin{aligned} D_{\text{Au-Au}} &= 2,839 \text{ \AA} \\ D_{\text{Cu-Cu}} &= 2,731 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \text{ moyenne } 2,785 \text{ \AA} = D_1$$

$$D_{\text{Au-Cu}} = 2,695 \text{ \AA} = D_2$$

On obtient donc :

$$\frac{n_{\text{Au-Au}}}{n_{\text{Cu-Cu}}} = 1,04 \text{ au lieu de } 1,13$$

dans le cas des métaux purs, ce qui explique la très faible valeur des contraintes internes.

Pour calculer la longueur commune D_1 aux liaisons Au-Au, légèrement comprimées et aux liaisons Cu-Cu, légèrement dilatées, Hultgren admet que l'or et le cuivre conservent, dans le réseau quadratique AuCuI, les constantes élastiques des métaux purs. Cette hypothèse n'est pas indispensable : étant donnée la faible différence entre les longueurs $D_{\text{Au-Au}}$ et $D_{\text{Cu-Cu}}$, on commet une très petite erreur en prenant comme longueur commune à ces liaisons la valeur moyenne

$$D_1 = 2,785 \text{ \AA}$$

Les liaisons Au-Cu qui assurent la cohésion entre plans (001) adjacents sont plus courtes que la distance D_1 . C'est la cause de la déformation quadratique du cristal. Appelons D_2 la longueur de la liaison AuCu. Le théorème de Pythagore donne :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{2 \frac{D_2^2}{D_1^2} - 1} = 0,934$$

La valeur expérimentale /57/ de ce rapport est : 0,929. Les valeurs calculées des paramètres sont

$$a = D_1 \sqrt{2} = 3,940 \text{ \AA}$$

$$c = a \times \left(\frac{c}{a}\right) = 3,680 \text{ \AA}$$

Les valeurs expérimentales /57/ sont :

$$a = 3,959 \text{ \AA}$$

$$c = 3,677 \text{ \AA}$$

III-2.2 Les antiphases périodiques

III-2.2.1 Accumulation périodique d'un déficit en accepteurs et formation d'une jonction antiphase

Nous supposons donc que les atomes donneurs ont tendance à fournir davantage d'électrons que les atomes accepteurs n'ont tendance à en capter et nous appelons d l'excédent d'électrons que pourrait fournir un couple d'atomes A et B.

Soit P_1 un plan (010) du cristal dans lequel il existe autant de sites $\underline{\alpha}$ que de sites $\underline{\beta}$. Le déficit de ce plan en accepteurs est donc $\underline{d}$ si on le rapporte à la surface S_1 contenant un site $\underline{\alpha}$ et un site $\underline{\beta}$. Dans tout ce qui suit, S_1 sera notre unité de surface.

Considérons maintenant 2 plans (010) adjacents, distants de $\frac{b}{2}$, que nous appelons P_1 et P_2 . Dans le cylindre de génératrice parallèle à la direction 010 et de longueur $\underline{b}$ qui s'appuie sur la surface S_1 , le déficit moyen en accepteurs est $2d$. Si on étend cette comptabilité à $\underline{p}$ plans (010) adjacents, $P_1, P_2 \dots P_p$ le déficit moyen totalisé à l'intérieur d'un cylindre de longueur $p \frac{b}{2}$ est $p \times d$.

Nous montrerons au paragraphe III-2.2.2 que la jonction antiphase, 2 plans P_0 et P_{p+1} , permet d'absorber deux électrons par unité S_1 . Nous pensons donc que lorsque la quantité $p \times d$ devient voisine de 2 électrons, il se produit une jonction antiphase à chaque extrémité : les plans P_0 et P_{p+1} absorbent les deux électrons en excédent fournis par les plans $P_1, P_2 \dots P_p$ qu'ils encadrent. Nous appellerons plans de jonction les plans P_0 et P_{p+1} et plans normaux les plans $P_1, P_2, \dots P_p$. D'une manière générale, pour une structure quelconque possédant des antiphases périodiques dans une seule direction cristallographique, le nombre de plans normaux doit vérifier la relation

$$p \times d = K$$

$\underline{d}$ est le déficit en donneurs ou en accepteurs, rapporté à la stoechiométrie des plans normaux, $\underline{K}$ une constante dépendant de la structure de la jonction.

III-2.2.2. Application du modèle de la jonction antiphase dans le cadre de la théorie de Peierls

Le modèle que nous proposons reste schématique puisque nous attribuons une valeur entière à l'indice de multiplicité. Comme l'indice de multiplicité expérimental semble varier de façon continue, nous utiliserons dans les applications numériques les valeurs vraies (non entières) des mesures.

Pour obtenir des longueurs de liaisons compatibles avec les valeurs expérimentales, nous attribuons aux liaisons entre plans de jonction adjacents les covalences suivantes : Au-Au, $n = \frac{1}{2}$, Cu-Cu, $n = \frac{1}{4}$, Au-Cu, $n = \frac{1}{4}$.

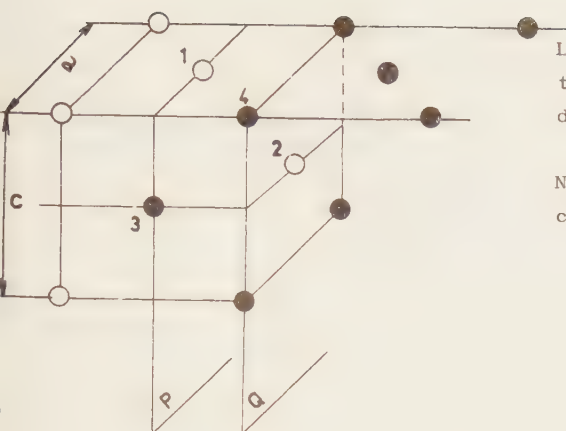


FIGURE 41

La figure 41 représente deux plans de jonction adjacents P et Q appartenant à deux domaines antiphases contigus.

Nous calculons les valences des atomes de ces plans en faisant le bilan des liaisons.

Schéma d'une jonction antiphases

Atome d'or

Liaisons entre le dernier plan normal et le plan de jonction	2 liaisons Au-Au $n = \frac{1}{2}$ 1
	2 liaisons Au-Cu $n = \frac{1}{2}$ 1
Liaisons dans le plan de jonction	4 liaisons Au-Cu $n = \frac{1}{2}$ 2
Liaisons entre plans de jonction	2 liaisons Au-Cu $n = \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$
	2 liaisons Au-Au $n = \frac{1}{2}$ 1
	Valence Au 5,5

Atome de cuivre

Liaisons entre le dernier plan normal et le plan de jonction	2 liaisons Cu-Cu $n = \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$
	2 liaisons Cu-Au $n = \frac{1}{2}$ 1
Liaisons dans le plan de jonction	4 liaisons Cu-Au $n = \frac{1}{2}$ 2
Liaisons entre plans de jonction	2 liaisons Cu-Au $n = \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$
	2 liaisons Cu-Cu $n = \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$
	Valence Cu 4,5

Conclusion

Les atomes d'or contenus dans les plans de jonction ne sont pas donneurs tandis que les atomes de cuivre dont la valence décroît de une unité, sont accepteurs de 1 électron. Par unité de surface S_1 , un plan de jonction est donc accepteur de 1 électron.

C'est là, la propriété annoncée au paragraphe III-2.2.1.

Calcul des distances interatomiques

a) Perturbation du second ordre entre le dernier plan normal et le plan de jonction

Les rayons atomiques de l'or et du cuivre des plans de jonction sont /56/

$$R_{\text{Au}}(5,5) = 1,339 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Cu}}(4,5) = 1,195 \text{ \AA}$$

valeurs respectivement supérieures de 0,011 et 0,010 Å à celles des plans normaux. La distance entre le dernier plan normal et le premier plan de jonction est donc un peu plus grande que la distance entre deux plans normaux adjacents. La différence égale à 0,36 % en valeur relative reste très petite.

b) Distance entre deux plans de jonction adjacents

Nous calculons les longueurs des liaisons inter-jonction par la relation (III.1).

$$\begin{array}{ll} \text{Liaison Au-Au (1-2 sur la figure 41)} & 2,861 \text{ \AA} \\ \text{Liaison Cu-Cu (3-4 sur la figure 41)} & 2,747 \text{ \AA} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2,861 \\ 2,747 \end{array}} \right\} \text{ moyenne } D_3 = 2,804 \text{ \AA}$$

$$\text{Liaison Au-Cu (1-4 au 3-2)} \quad 2,894 \text{ \AA} = D_4$$

Nous trouvons ainsi que les longueurs des liaisons Au-Au et Cu-Cu sont très voisines

$$\frac{D_{\text{Au-Au}}}{D_{\text{Cu-Cu}}} = 1,04$$

Ce sont ces deux types de liaison qui assurent la cohésion des plans (001) entre les plans de jonction adjacents. Leur longueur moyenne $D_3 = 2,804 \text{ \AA}$ est effectivement inférieure à la longueur de la liaison Au-Cu.

Les longueurs D_3 et D_4 sont donc tout à fait compatibles avec le rapport $\frac{c}{a}$ du réseau des plans normaux. Le théorème de Pythagore donne en effet :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{2 \frac{D_3^2}{D_4^2} - 1} = 0,936$$

valeur très voisine de celle que l'on obtient pour les plans normaux. La distance $\frac{b'}{2}$

entre les plans de jonction adjacents est donnée par le théorème de Pythagore :

$$\frac{b'}{2} = \sqrt{D_{\text{Au-Cu}}^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = 2,120 \text{ \AA}$$

En résumé, une demi-période antiphases est schématisée par la figure 42.

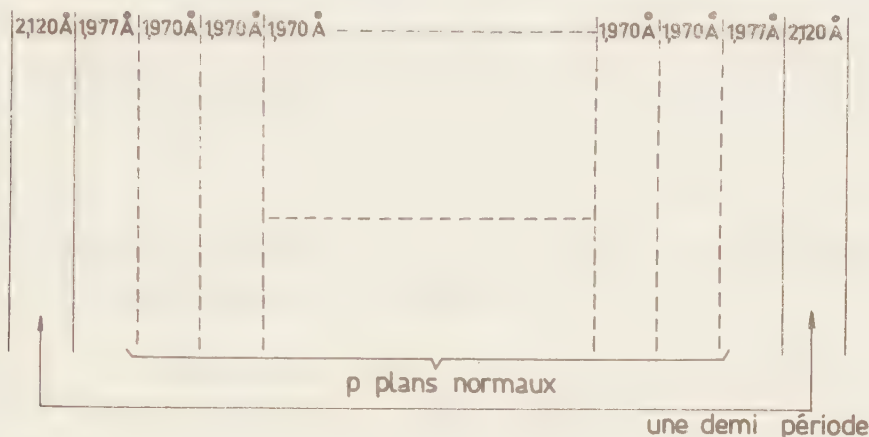


FIGURE 42

Schéma d'une demi-période antiphases

Pour obtenir une période antiphase, il faut réunir deux demi-périodes identiques et leur faire subir une translation relative $\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$. Ce modèle n'implique nullement que p soit un nombre impair. Une demi-période antiphase contient un nombre entier de demi-mailles et non un nombre entier de mailles. L'indice de multiplicité M est donc, d'après ce modèle, un nombre entier de parité quelconque.

La figure 42 montre que l'écart à la symétrie quadratique est pratiquement localisé entre les plans de jonction. C'est pourquoi il augmente en valeur relative lorsque le nombre de plans normaux (ou le facteur de multiplicité M) diminue. (Clichés 1 à 5 figure 40).

III-2.2.3 Détermination du déficit d

Nous avons admis au paragraphe III-2.2. que dans la structure AuCu le déficit est un déficit en accepteurs. Cette hypothèse se justifie par le fait que la substitution partielle de nickel au cuivre fait disparaître les antiphases AuCuII et stabilise la phase I. Or, le nickel possède, sur sa couche externe, un électron

de moins que le cuivre. On supprime donc le déficit en augmentant le nombre de cases orbitales vides : le déficit est donc bien un déficit en accepteurs.

Valeur en électrons du déficit d

Pour le binaire AuCu, on trouve, comme valeur de l'indice de multiplicité, le nombre entier 10 avec une précision de 5⁰/100. La demi-période anti-phase est donc formée de 8 plans (010) normaux et de deux plans de jonction, acceptant chacun un électron par unité S₁. Le déficit des plans normaux en accepteurs est donc :

$$d = \frac{2}{8} = 0,25 \text{ unité } e/S_1$$

III-2.2.4 Vérification quantitative de la relation entre le nombre de plans normaux et la valeur du déficit en accepteurs

Rappelons que la relation (III.2) $p \times d = K$ s'écrit, pour la structure AuCuII :

$$(III.3) \quad p \times d = 2$$

Le déficit d en accepteurs croît linéairement avec le nombre moyen d'électrons sur les couches de valence des atomes accepteurs, ou encore, pour des éléments appartenant tous à la même période du tableau de Mendéléev, avec leur numéro atomique moyen

$$(III.4) \quad d = Z - Z_{M\infty}$$

$Z_{M\infty}$ est le numéro atomique moyen des accepteurs pour lesquels le transfert électronique avec l'or est parfaitement équilibré. Comme pour $Z = 29$, $d = 0,25$, on trouve $Z_{M\infty} = 28,75$ (paragraphe III-2.2.3).

Le nombre de plans normaux est égal à l'indice de multiplicité diminué de deux unités.

$$(III.5) \quad p = M - 2$$

Compte tenu des formules (III.4) et (III.5) la relation (III.3) s'écrit :

$$(III.6) \quad (M - 2) (Z - 28,75) = 2$$

Pour vérifier expérimentalement cette relation homographique, on peut l'écrire soit

$$(III.7) \quad M = 2 + \frac{2}{Z - 28,75}$$

Soit

$$(III.8) \quad Z = 28,75 + \frac{Z}{M - 2}$$

La forme III.8 se prête très mal à cette vérification parce qu'elle amplifie démesurément les erreurs expérimentales pour les petites valeurs de M que nous observons. C'est donc la relation III.7 que nous nous proposons de vérifier.

Nous avons mesuré l'indice de multiplicité des phases II de 9 alliages "stoechiométriques" * de type AuCu. La méthode utilisée est celle qu'a décrit Pianelli /48/ : on compare la position des raies satellites (1, M-1, 0) et (1, M+1, 0) à la position de la raie éteinte (100), elle même déduite de la position de la raie fondamentale (200). Sur les clichés de poudre dont les raies (200) et (020) sont légèrement dédoublées, il n'est pas absolument certain, comme nous l'avons supposé, que la raie (200) corresponde au plus grand angle de diffraction dans le doublet. Toutefois il en serait bien ainsi pour le modèle que nous proposons. Enfin, une très petite erreur sur la position supposée de la raie (100) ne modifierait pas sensiblement le résultat en $\underline{M}$, car elle interviendrait avec le même signe au numérateur et au dénominateur du rapport :

$$\left(\frac{M-1}{M+1}\right)^2 = \frac{N(1, M-1, 0) - N(1, 0, 0)}{N(1, M+1, 0) - N(1, 0, 0)} \text{ avec } N = \frac{4 \sin^2 \theta_{\text{Bragg}}}{\lambda^2}$$

Le tableau III.1 donne les résultats obtenus :

TABLEAU III-1
Indices de multiplicité des phases II

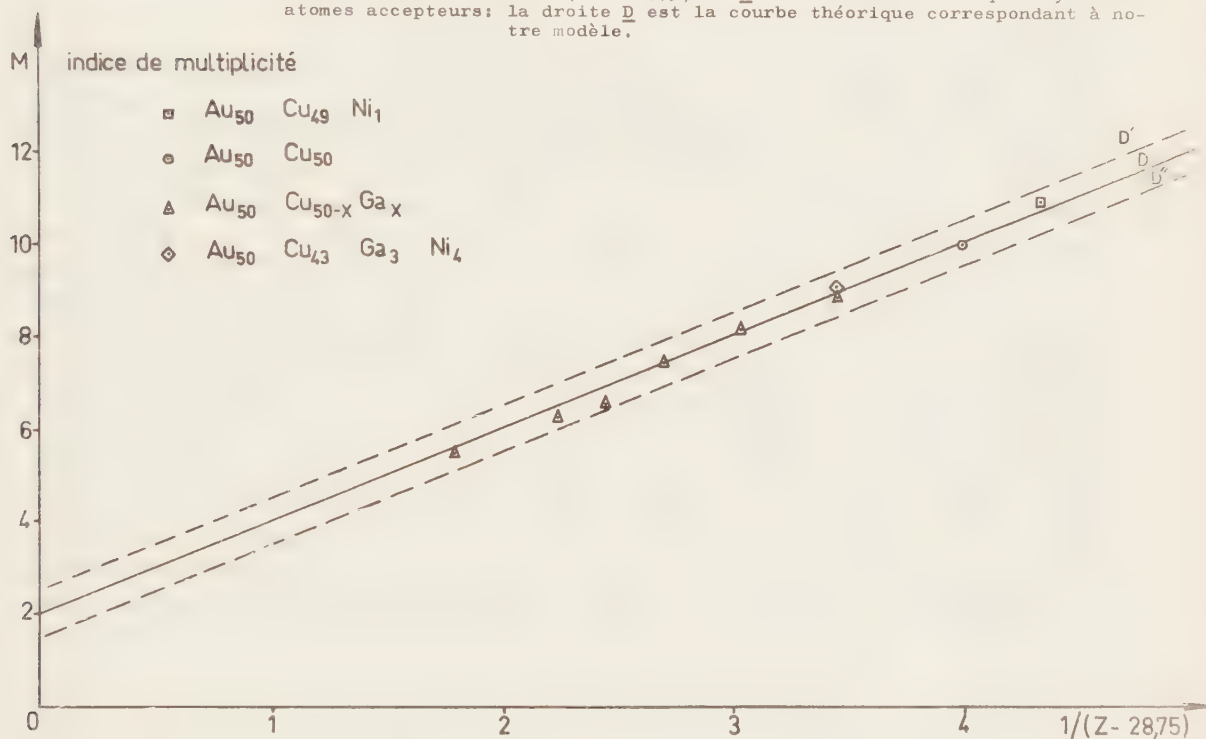
Composition de l'alliage	Numéro atomique Z moyen	Z-28,75	$\frac{1}{Z-28,75}$	Indice de multiplicité M	°C	N° référence sur le diagramme 39 et observations
Au ₅₀ Cu ₄₉ Ni ₁	28,98	0,23	4,35	11,0		Cliché de Gantois
Au ₅₀ Cu ₅₀	29,00	0,25	4,00	10,0		Cliché de Pianelli
Au ₅₀ Cu ₄₉ Ga ₁	29,04	0,29	3,45	8,9	370	1
Au ₅₀ Cu ₄₃ Ga ₃ Ni ₄	29,04	0,29	3,45	9,3	361	
"	29,04	0,29	3,45	9,2	246	
"	29,04	0,29	3,45	9,2	184	
"	29,04	0,29	3,45	9,1	131	
Au ₅₀ Cu ₄₈ Ga ₂	29,08	0,33	3,03	8,2	344	2
Au ₅₀ Cu ₄₇ Ga ₃	29,12	0,37	2,70	7,6	324,5	3
"	29,12	0,37	2,70	7,5	196,5	4
"	29,12	0,37	2,70	7,5	140	5
"	29,12	0,37	2,70	7,4	100	6
Au ₅₀ Cu ₄₆ Ga ₄	29,16	0,41	2,44	6,6	315	7
Au ₅₀ Cu ₄₅ Ga ₅	29,20	0,45	2,22	6,3	321	8 en présence de phase α
"	29,20	0,45	2,22	6,3	114	9
Au ₅₀ Cu ₄₃ Ga ₇	29,28	0,53	1,79	5,5	276,5	10 en présence de phases α et III

* Rappelons que nous appelons alliages "stoechiométriques" de type AuCu, des alliages pour lesquels le nombre de gros atomes (Au) est égal au nombre de petits atomes (Cu, Ni ou Ga). Si on s'écarte de la stoechiométrie, on agit à la fois sur deux paramètres et il devient difficile de prévoir comment doit varier l'indice de multiplicité.

Les résultats du tableau III-1 montrent que l'indice de multiplicité en phase unique II est, pour une composition donnée, presque indépendant de la température, donc du degré d'ordre. En particulier, pour les alliages qui possèdent deux domaines de stabilité de la phase II, l'indice de multiplicité est sensiblement le même dans ces deux domaines.

FIGURE 43

Vérification expérimentale de la relation entre l'indice $\underline{M}$ de multiplicité des périodes antiphases et l'excédent électronique moyen de l'alliage, représenté par le facteur $(Z - 28,75)$ où $\underline{Z}$ est le numéro atomique moyen des atomes accepteurs; la droite $\underline{D}$ est la courbe théorique correspondant à notre modèle.



Nous avons porté sur la figure 43 la droite, $\underline{D}$, d'équation III.7 ainsi que les droites $\underline{D'}$ et $\underline{D''}$ d'équations

$$\text{III.8} \quad M' = 2,5 + \frac{2}{Z-28,75}$$

et

$$\text{III.9} \quad M'' = 1,5 + \frac{2}{Z-28,75}$$

Entre les droites $\underline{D'}$ et $\underline{D''}$ (figure 43) se trouve toujours, pour toute valeur de Z , une valeur entière de M .

Tous les points représentatifs des mesures sont compris entre les droites $\underline{D'}$ et $\underline{D''}$. La plupart d'entre eux sont d'ailleurs très voisins de la droite $\underline{D}$ d'équation $\text{III.7 } M = 2 + \frac{2}{Z-28,75}$. Notre modèle simplifié de la phase II rend donc parfaitement compte des variations de l'indice de multiplicité.

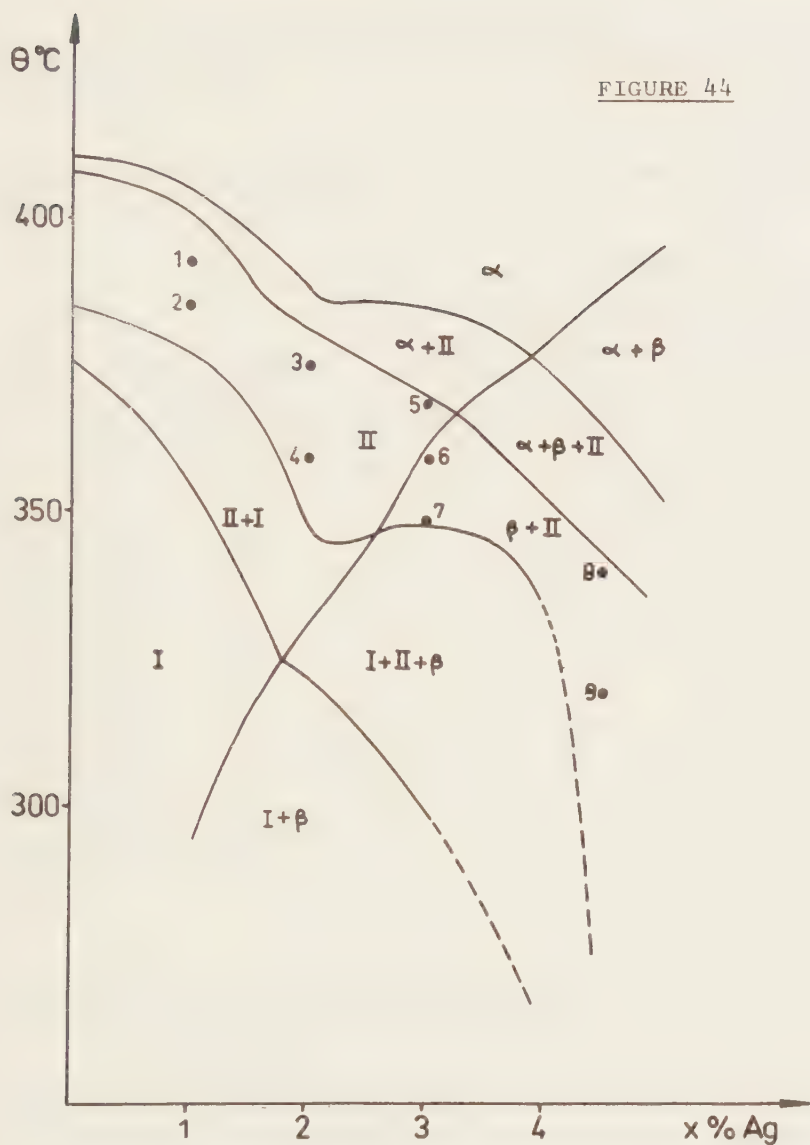
III-2.2.5 Substitution d'un élément homoélectronique sur la couche externe

Pour compléter l'étude de la phase II, il était intéressant de substituer à un élément de l'alliage, un élément de rayon atomique voisin, ayant même remplissage de sa couche électronique externe. Le seul élément satisfaisant à cette condition est l'argent, qu'il convient de substituer à l'or pour obtenir des alliages ternaires du type stoechiométrique AB. Masing et Kloiber /58/ ont tracé une portion du diagramme ternaire Au-Cu-Ag qui ne fait pas apparaître clairement les domaines des phases ordonnées. Ils ont observé la faible solubilité de l'argent dans la matrice Au-Cu (paragraphe III-2.1). Hultgren et Tarnopol /59/ ont étudié quelques alliages $\text{Au}_{50-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_{50}$, mais ils n'ont pas donné un diagramme d'équilibre thermodynamiquement acceptable. Nous avons donc entrepris d'établir une coupe partielle de ce diagramme dans le plan 50 % de cuivre, par la même méthode que celle que nous avons utilisée pour le diagramme or-cuivre-gallium. Nous avons étudié les teneurs, 1, 2, 3, 4 et 4,5 at % d'argent. Les clichés de diffraction des rayons X en phase $\underline{\alpha}$ ont révélé une grosse hétérogénéité de composition de certains alliages que nous avons rejetés et dont nous avons recommencé complètement l'élaboration. Nous attribuons cette difficulté expérimentale à la faible solubilité de l'argent. Sur les 5 alliages que nous avons étudiés systématiquement, seul l'alliage à 4 % d'argent présentait encore un petit défaut d'homogénéité. Les 4 autres donnent des raies de diffraction tout à fait fines.

Le diagramme de la figure 44 est compatible avec environ cent clichés de diffraction obtenus pour ces 5 compositions. On note la présence d'une nouvelle phase $\underline{\beta}$: c'est la phase cubique à faces centrées, riche en argent, signalée par Masing et Kloiber. Nous avons mesuré son paramètre $a = 4,04 \text{ \AA}$. Cette valeur est voisine de celle du paramètre de l'argent pur : $4,09 \text{ \AA}$.

Il est donc impossible d'introduire dans les phases I et II des concentrations d'argent élevées. D'après notre diagramme, les solubilités limites de l'argent dans les phases uniques I et II "stoechiométriques" sont respectivement 1,7 et 3,2 at. %. Le tableau III-2 donne les indices de multiplicité que nous avons mesurés soit pour la phase II unique, soit pour la phase II en présence de phase $\underline{\beta}$, pour ces diverses compositions.

FIGURE 44



Coupe partielle dans le plan 50 % d'or du diagramme ternaire des transformations en phases solides des alliages or-cuivre-argent. α phase cubique désordonnée ; β phase cubique très riche en argent I phase quadratique ordonnée à grande distance ; II antiphases périodiques

Les résultats obtenus montrent qu'la teneur en argent n'a pratiquement aucune influence sur l'indice de multiplicité de la phase II "stoechiométrique".

Ce résultat confirme que la "substitution stoechiométrique" d'un élément homoélectronique de l'or ne modifie pas la valeur du déséquilibre de transfert.

TABLEAU III-2

Indices de multiplicité des phases II $Au_{50-x}Ag_xCu_{50}$

Composition de l'alliage	Indice de multiplicité M	Température °C	Numéro de référence sur le diagramme 44
$Au_{50}Ag_0Cu_{50}$	10,0	392,5	1
$Au_{49}Ag_1Cu_{50}$	10,0	385,5	2
$Au_{48}Ag_2Cu_{50}$	10,0	376	3
$Au_{48}Ag_2Cu_{50}$	9,8	360	4
$Au_{47}Ag_3Cu_{50}$	10,0	370	5
$Au_{47}Ag_3Cu_{50}$	10,0	360	6
$Au_{47}Ag_3Cu_{50}$	10,0	349	7
$Au_{45,5}Ag_{4,5}Cu_{50}$	9,9	341	8
$Au_{45,5}Ag_{4,5}Cu_{50}$	10,0	320	9

en présence de phase β

III-3 Stabilités relatives des phases I, II et III

Schématiquement la phase I est la phase stable pour les faibles excédents électroniques, la phase II celle des moyens excédents et la phase III celle des forts excédents. Mais cette classification simple en fonction de $\underline{d}$, ne permet pas de prévoir avec certitude, pour une composition d'alliage donnée, quelle sera la phase effectivement observable. L'enthalpie libre des phases I, II et III dépend en effet de leur degré d'ordre. A une température donnée, la phase la plus stable

est celle qui, pour son degré d'ordre d'équilibre, présente la plus faible enthalpie libre. Un tel problème nous paraît très difficile à mettre en équation. Nos observations sur l'alliage binaire AuCu (paragraphe II-3.1.3 et figure 32) montrent en effet que la phase I peut tolérer une importante énergie de contrainte avant que ne se forme la phase II qui rétablit l'équilibre de transfert. La figure 32 montre en outre que l'alliage à 5 % de nickel suit plus fidèlement la loi énergétique de G.B.W. que ne le fait l'alliage à 2,5 % de nickel. Sans doute le passage du comportement de G.B.W. au comportement anormal du binaire AuCu se fait-il de façon progressive lorsque la valeur du déficit d augmente. Nos observations peuvent être résumées en disant que pour un excédent de 0,25 unités e/S_1 , le comportement est franchement anormal ; pour un excédent de 0,21 e/S_1 , il est presque normal et pour un excédent de 0,16 e/S_1 , il est tout à fait normal.

Les alliages substitués du type $Au_{50}Cu_{50-x}Ni_x$ dont la valeur du déficit en accepteurs est inférieure à 0,20 e/S_1 , ne forment plus d'antiphases II. Peut être pourrait-on élaborer des phases II "stoechiométriques" de plus longues périodes avec un autre élément de substitution comme Mn, Fe ou Co ? On pourrait également envisager, pour une étude du même genre de substituer à l'or les éléments Os, Ir ou Pt.

Du côté des forts excédents électroniques, le problème de la stabilité relative des trois phases n'est pas moins complexe : il semble, d'après le diagramme de la figure 39, que l'existence de la structure III en phase unique nécessite un excédent en électrons d'au moins 0,37 e/S_1 .

La complexité de ce problème est soulignée par une observation expérimentale que nous avons faite sur l'alliage quaternaire $Au_{50}Cu_{43}Ga_3Ni_4$. Pour cet alliage, qui possède le même excédent électronique que l'alliage ternaire à 1 % de gallium, on observe de nombreuses températures d'inversion $I \longrightarrow II$ et $II \longrightarrow I$. Nous n'avons pas pu déterminer avec certitude toutes ces températures d'inversion, mais nous pensons que la phase unique II est stable vers 140, 180, 250 et 360°C alors que la phase unique I l'est vers 120, 190 et 270°C.

CONCLUSIONS

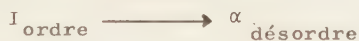
Nous avons réalisé un calorimètre à bain d'étain dont le fonctionnement se rapproche des conditions adiabatiques. Cet appareil nous a permis de mesurer les enthalpies de formation des alliages binaires AuCu_3 et AuCu et de plusieurs alliages ternaires $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ de type AuCu . Cette enthalpie de formation représente l'enthalpie de configuration de l'alliage à condition de prendre comme état de référence l'état de démixtion complète, ou l'enthalpie de mise en désordre si on soustrait l'enthalpie de formation de l'alliage dans l'état parfaitement ordonné.

La parenté, dans l'allure générale, des courbes de variations de l'enthalpie et des courbes de variations du degré d'ordre $\underline{S}$ en fonction de la température nous a conduit à rechercher la loi qui relie ces deux grandeurs entre elles. Seule la théorie de Gorsky Bragg et Williams, dans laquelle on peut séparer le terme enthalpique du terme entropique fournit, pour l'enthalpie, une relation directement vérifiable par l'expérience : l'enthalpie de formation varie comme le carré $\underline{S}^2$ du degré d'ordre et le rapport

$$\frac{(\Delta H_F)_{S=1}}{(\Delta H_F)_{S=0}} \text{ vaut } \frac{4}{3}$$

Cette relation qui est valable pour les phases uniques I ordonnées de compositions AuCu_3 , $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{45}\text{Ni}_5$ et $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{47,5}\text{Ni}_{2,5}$ n'est pas vérifiée pour l'alliage binaire AuCu qui est le seul des quatre alliages testés à former des antiphases périodiques. Il faut noter cependant que pour $S \approx 1$ cet alliage appartient encore à la famille $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ que nous avons étudiée jusqu'à $x = 10$.

L'hypothèse des liaisons localisées de Bethe qui conduit à l'interprétation de la constante $\underline{v}_0$ de la relation de Gorsky, Bragg et Williams $\underline{v} = \underline{v}_0 S$ ($\underline{v}$ énergie d'échange des deux atomes A et B entre les sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$) introduit le coefficient $\Delta E = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ où E_{XY} représente l'énergie d'une liaison XY. En phase unique I, ΔE est constant. Il subit, à la température critique, une discontinuité importante dont aucune théorie statistique à ordre local ne tient compte. Cette discontinuité prouve le caractère biphasé de la transformation



La variation de la température caractéristique de vibration de l'alliage qui accompagne sa mise en désordre affecte si faiblement l'enthalpie totale que son influence n'est pas décelable expérimentalement. C'est ce qui explique que le traitement précédent dans lequel le terme enthalpie de vibration a été négligé conduit à des résultats en accord avec l'expérience. La variation de l'entropie de vibration représente, au contraire, un terme si important qu'il n'est pas légitime de le négliger devant la variation de l'entropie de configuration comme il est habituel de le faire dans toutes les théories statistiques des transformations ordre-désordre. Une autre confirmation de la nature polyphasée de la transition $I_{\text{ordre}} \longrightarrow \alpha_{\text{désordre}}$ se trouve dans le fait que la température caractéristique de vibration subit une discontinuité au point critique.

Dans le cas des alliages binaires AuCu_3 et AuCu l'apparente continuité des variations, en fonction de la température, de l'enthalpie ou de l'intensité des raies de surstructure, le dédoublement des lignes de conjugaison du diagramme au voisinage des extremums (en contradiction apparente avec la réciproque du théorème de Gibbs Konovalow) s'interprètent quantitativement dans le cadre d'une des théories des fluctuations de phases, du type Brody-Bartenev, dont nous donnons une nouvelle version qui présente l'intérêt d'assurer la continuité de la chaleur spécifique de fluctuations.

L'hypothèse de transferts électroniques dans lesquels les atomes A (l'or) jouent le rôle de donneurs et les atomes B (cuivre, nickel, gallium) jouent le rôle d'accepteurs, permet de comprendre le comportement énergétique des alliages et, en particulier le fait que le cuivre et le nickel se comportent pratiquement comme un même élément dans les matrices de type AuCu . Cette notion d'élément accepteur moyen s'étend aux alliages ternaires dérivés de AuCu par substitution partielle du gallium au cuivre et même aux alliages quaternaires or-cuivre-nickel-gallium du même type et permet, dans l'hypothèse d'une accumulation périodique de l'excédent électronique de transfert, de comprendre l'origine des antiphases périodiques.

BIBLIOGRAPHIE

- / 1/ SYKES C., JONES F.W. Proc. Roy. Soc. London 1936, 157A, 213
- / 2/ TECHNIQUES DE L'INGENIEUR Vol. Constantes, Paris, 1955
- / 3/ HULTGREN R., ORR R.L., ANDERSON P.D. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys, New-York, John Wiley & Sons, 1963
- / 4/ HERTZ J. Bul. Soc. Chim. France 1964, 368, 2232
- / 5/ HERTZ J. Mém. Sc. Rev. Métal. 1966, LXIII, 781
- / 6/ HOWLETT B.W., LEACH J.S.L. TICKNOR L.B. Rev. Sc. Inst. 1962, 33, 619
BEVER H.B.
- / 7/ ORR R.L., GOLDBERG A., HULTGREN R. Rev. Sc. Inst. 1957, 28, 767
- / 8/ CALVET E., PRAT H. Microcalorimétrie, Paris, Masson, 1956
- / 9/ BENEDICT M. Rev. Sc. Inst. 1957, 8, 252
- /10/ LEACH J.S.L., BEVER H.B. Trans. Met. Soc. AIME 1959, 215, 729
- /11/ DAY G.F., HULTGREN R. J. Phys. Chem. 1962, 66, 1532
- /12/ ORIANI R.A., MURPHY W.R. Acta Met. 1960, 8, 23
- /13/ GANTOIS M. Thèses Sciences, Nancy, mars 1966
- /14/ HERTZ J. C.R. Ac. Sc. 1965, 261, 2098
- /15/ ORR R.L., LUCIAT-LABRY J. Acta Met. 1960, 8, 431
HULTGREN R.
- /16/ HIRABAYASHI M. Nip. Kinz. Gak. Si. 1951, 15B, n° 12, 665
- /17/ BORELIUS G., LARSSON L.E., SELBERG H. Ark. Fys. 1950, 2, 161
- /18/ ORR R.L. Acta Met. 1960, 8, 489
- /19/ HERTZ J. C.R. Ac. Sc. 1966 262 C, 1652
- /20/ GANTOIS M., PIANELLI A. C.R. Ac. Sc. 1963 256, 3995
- /21/ GANTOIS M. C.R. Ac. Sc. 1964 259, 1829
- /22/ GANTOIS M. C.R. Ac. Sc. 1963 256, 3629
- /23/ GANTOIS M. C.R. Ac. Sc. 1963 257, 2104
- /24/ NIX F.C., SHOCKLEY W. Rev. Mod. Phys. 1938, 10, i
- /25/ BRAGG W.L., WILLIAMS E.J. Proc. Roy. Soc. London 1934, 145A, 699
- /26/ GORSKY W. Zeit. F. Phys. 1928, 50, 64
- /27/ BETHE H.A. Proc. Roy. Soc. 1935, 150 A, 552
- /28/ BRAGG W.L., WILLIAMS E.J. Proc. Roy. Soc. London 1935, 151 A, 540
- /29/ WILLIAMS E.J. Proc. Roy. Soc. London 1935, 152 A, 231
- /30/ PEIERLS R. Proc. Roy. Soc. London 1936, 154 A, 207

- /31/ KIRKWOOD J.G. Journ. Chem. Phys. 1938, 6, 70
- /32/ FOWLER R.H., GUGGENHEIM E.A. Proc. Roy. Soc. London 1940, 174 A, 189
- /33/ YANG C.N. Journ. Chem. Phys. 1945, 13, 66
- /34/ HERTZ J. C.R. Ac. Sc. 1965, 261, 1539
- /35/ HERTZ J. C.R. Ac. Sc. 1966, 263 C, 363
- /36/ COWLEY J.M. Phys. Rev. 1960, 120, 1648
- /37/ HIRabayashi M., NAGASAKI S., KONO H. Journ. Appl. Phys. 1957, 28, 1070
- /38/ LO SACCO F.J. Thèses Science, Université de Columbia, 1960
- /39/ RAYNE J.A. Phys. Rev. 1957, 108, 649
- /40/ BOWEN D.B. Acta Met. 1954, 2, 573
- /41/ JEHANNO G. Rapport C.E.A., 1965, R 2812
- /42/ GANTOIS M. C.R. Ac. Sc., 1965, 261, 1543
- /43/ BARTENEV G.M. Journ. Chim. Phys. Moscou, 1948, XXII, 587
- /44/ BARTENEV G.M. Journ. Phys. Exp. Theor. Moscou 1950, 20, 218
- /45/ BARTENEV G.M., REMISOVA A.A. Journ. Chim. Phys. Moscou 1957, XXXI, 2534
- /46/ BARTENEV G.M. Journ. Chim. Phys. Moscou 1960, XXXIV, 618
- /47/ BARTENEV G.M. Journ. Chim. Phys. Moscou 1950, XXIV, 1016
- /48/ PIANELLI A. Thèses Sciences, Nancy, 1960
- /49/ BRODY E. Phys. Zeit. 1922, XXIII, 197
- /50/ BORELIUS G. Journ. Inst. Metal. 1948, LXXIV, 17
- /51/ SIEGEL S. Phys. Rev. 1940, 57, 537
- /52/ DONZE G., FAIVRE R. C.R. Ac. Sc. 1957, 245, 2277
- /53/ DONZE G., FAIVRE R. C.R. Ac. Sc. 1958, 246, 3619
- /54/ DONZE G., FAIVRE R. Mém. Rev. Métal. 1960, LVII, 16
- /55/ DONZE G. Thèses Sciences, Nancy, 1958 et rapport CEA 1959, 1107
- /56/ PAULING L. The nature of the chemical Bond New-York Cornell University Press, 1960
- /57/ HULTGREN R. Journ. of Met. Trans AIME, 1957, 1240
- /58/ MASING G., KLOIBER K. Zeit F. Metallkunde, 1940, 32, 125
- /59/ HULTGREN R., TARNOPOL L. Trans. AIME, 1939, 132, 228.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

<u>Calorimétrie de dissolution dans l'étain fondu : appareil méthode et résultats préliminaires</u> - Table des matières détaillée	1
--	---

CHAPITRE II

<u>Etude thermodynamique des phases ordonnées I et de la transition</u> $I_{ord.} \rightleftharpoons \alpha_{désord.}$ <u>dans les alliages de types AuCu₃ et AuCu</u> Table des matières détaillée	1
---	---

CHAPITRE III

<u>Interprétation des antiphases périodiques dans l'hypothèse de transferts électroniques</u> Table des matières détaillée	1
---	---

<u>CONCLUSIONS</u>	12
--------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	137
----------------------------	-----

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

"LES PHENOMENES DE FLUCTUATIONS DE PHASES DANS LES PHASES CONDENSEES"

Vu et approuvé,

Nancy, le Avril 1967

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le Avril 1967

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,

P. IMBS

